

**TU Braunschweig – Niedersächsisches
Forschungszentrum für Luftfahrt**

Berichte aus der Luft- und Raumfahrttechnik

Forschungsbericht 2018-01

Wärmedämmschichten für Raketentriebwerke

Torben Fiedler

**TU Braunschweig
Institut für Werkstoffe**

Diese Arbeit erscheint gleichzeitig als von der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation.

Die Deutsche Bibliothek - CIP Einheitsaufnahme

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.de> abrufbar.

Torben Fiedler

Wärmedämmschichten für Raketentriebwerke

©2018

ISBN 978-3-928628-96-9

als Manuskript gedruckt

Diese Arbeit erscheint gleichzeitig als von der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation.

Herausgeber der NFL Forschungsberichte:

TU Braunschweig – Niedersächsisches Forschungszentrum für Luftfahrt

Hermann-Blenk-Straße 27 • 38108 Braunschweig

Tel: 0531-391-9822 • Fax: 0531-391-9804

Mail: nfl@tu-braunschweig.de

Internet: www.tu-braunschweig.de/nfl

Copyright Titelbild: Torben Fiedler und Elsevier

Wärmedämmschichten für Raketentriebwerke

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu
Braunschweig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von: Torben Fiedler
aus: Flensburg

eingereicht am: 28. September 2017
mündliche Prüfung am: 26. Januar 2018

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. J. Rösler
Prof. Dr. rer. nat. G. Bräuer

2018

„Im Prinzip, wie so vieles, eigentlich ganz einfach:
Man muss nur zwei Gase mischen, und man muss
genau wissen, wie es geht.“

Armin Maiwald, Sendung mit der Maus, zum Thema Vulcain 2

Wärmedämmschichten für Raketentriebwerke

Um die Brennkammerwand eines Flüssigkeitsraketentriebwerks vor den extremen thermischen Lasten zu schützen, kann eine Wärmedämmschicht auf die Heißgasseite aufgebracht werden. Wärmedämmschichten werden bereits erfolgreich in Gasturbinen eingesetzt, können jedoch aufgrund der stark unterschiedlichen Belastungen in der etablierten Form nicht in Raketentriebwerken eingesetzt werden.

In der vorliegenden Dissertation wurde ein neues metallisches Wärmedämmschichtsystem entwickelt, bestehend aus einer NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht und einer Wärmedämmschicht aus einer Nickelbasis-Superlegierung. Beide Teilschichten wurden mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen hergestellt. Die Schichten wurden in isothermen Versuchen im Strahlungsofen sowie unter thermischen Gradienten im Laser-versuch getestet.

In den thermischen Tests wurden vier Schädigungsmechanismen beobachtet: Delaminationsrisse an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittlerschicht, Aufbeulen der Schicht (Buckling), vertikale Risse und diffusionsbedingte Kirkendall-Porosität. Um die Ursachen dieser Schädigungen zu untersuchen und mit der zu erwartenden Schädigung in Raketen-triebwerken in Zusammenhang zu bringen, wurden Finite-Elemente-Simulationen der Laserversuche und eines Brennkammersegments durchgeführt. Da für die hier verwendeten Werkstoffe kaum Materialparameter zur Verfügung standen, wurden zunächst umfangreiche Messungen an freistehenden Schichten durchgeführt.

In den FE-Simulationen konnte beobachtet werden, dass die Schichten in der Raketenbrennkammer und im Laserversuch grundsätzlich unterschiedlichen Lasten ausgesetzt sind: Im Laserversuch treten bei hohen Temperaturen aufgrund des größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Kupfersubstrats und des vergleichsweise geringen Temperaturgradienten Zugspannungen in der Schicht auf. Wenn diese Zugspannungen relaxieren, kommt es zu einer Druckbelastung nach dem Abkühlen, was ein Aufbeulen der Schicht zur Folge haben kann. Anders verhält es sich in der Brennkammer: Hier dehnt sich aufgrund des höheren Temperaturgradienten die heiße Schicht stärker aus als das kalte Substrat, zusätzlich ist die Deformation von Substrat und Schicht durch einen kalten äußeren Nickelmantel gezwängt. Dadurch kommt es zu Druckspannungen bei hohen Temperaturen, welche relaxieren und beim Abkühlen Zugspannungen erzeugen. Dadurch können hier vertikale Risse in der Schicht entstehen.

Um die Schichten unter realistischeren Bedingungen testen zu können, wurde der Laserversuch modifiziert. Dieser modifizierte Versuch bildet zwar immer noch nicht die hohen Lasten in der Brennkammer ab, jedoch können so unterschiedliche Belastungsszenarien abgebildet und Schädigungsmechanismen provoziert werden. Durch die gute Zugänglichkeit der Proben für Temperaturmessungen kann dieser Versuch gut in FE-Simulationen abgebildet werden und so als Referenz für eine zukünftige Schichtauslegung dienen.

Thermal Barrier Coatings for Rocket Engines

To protect the combustion chamber of liquid-fuel rocket engines against the high thermomechanical loads, a thermal-barrier coating can be applied on the hot-gas side. Thermal-barrier coatings are state of the art in gas turbines, but the harsh environmental conditions in rocket engines require different and new coating concepts.

In the present dissertation, a new metallic coating system has been developed. It consists of a NiCuCrAl bond-coat and a nickel-based superalloy top coat, both applied with high velocity oxyfuel spray. The coatings were tested in isothermal tests in a furnace and in laser-cycling experiments with a thermal gradient.

In the thermal tests, four damage mechanisms were observed: Delamination cracks at the interface between substrate and bond coat, buckling of the coating, vertical cracks and Kirkendall pores, caused by diffusion. To elucidate these failure mechanisms and to compare the loads in the laser test to the rocket combustion chamber, finite element simulations were carried out. Since no sufficient materials data were available for the materials in this work, extensive measurements of the material's properties were carried out on free-standing coatings.

It could be observed in the FE-simulations, that the coatings in the combustion chamber are exposed to different loads than the coatings in the laser tests: Due to the relatively low thermal gradient in the laser tests and the larger coefficient of thermal expansion of the copper substrate, a tensile load

at high temperatures was calculated in the coatings. If this load relaxes, a compressive load could be expected after subsequent cooling down. This load may cause the coatings to buckle. In contrast to this, the coatings in rocket engines exhibit a compressive load at high temperatures, caused by the large thermal gradient and thus a larger thermal expansion of the hot coatings compared to the relatively cold substrate, combined with the constrained deformation of the combustion chamber wall by the cold outer nickel jacket. If the compressive load in the coatings relaxes, a tensile load can be expected after cooling down which may lead to vertical cracks in the coating.

To test the coatings under more realistic conditions, the laser test was modified. Although this modified test is indeed not able to reproduce the very high loads in the rocket combustion chamber, it is able to produce different load scenarios and provoke different damage mechanisms. Due to the good accessibility of the laser samples for temperature measurements, this test can be well modelled in FEM-simulations and may serve as a reference experiment for future coating design.

Vorwort

Diese Dissertation entstand am Institut für Werkstoffe der Technischen Universität Braunschweig. Ganz besonders möchte ich dem Institutsleiter und meinem Doktorvater Prof. Dr. Joachim Rösler danken, der mir die Bearbeitung des Teilprojekts des Sonderforschungsbereichs Transregio 40 der DFG ermöglicht hat und mich in allen Belangen nicht nur auf fachlicher Ebene stets unterstützt hat. Ebenso möchte ich Priv.-Doz. Dr. Martin Bäker danken, der für jede Frage ein offenes Ohr hatte und mir durch seine Unterstützung unzählige Stunden Recherche im Abaqus-Handbuch und Internetforen erspart hat. Durch die tiefgreifenden fachlichen Diskussionen, das Korrekturlesen meiner Arbeit und die sehr hilfreichen Anmerkungen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Günter Bräuer vom Institut für Oberflächentechnik danke ich, dass er sich als Zweitprüfer für meine Dissertation zur Verfügung gestellt hat; ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Hans-Rainer Sinning für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie für die Durchführung der Vibrating Reed Experimente danken.

Des weiteren möchte ich den Projektpartnern im Forschungsprojekt für die gute Zusammenarbeit danken. Insbesondere den Kollegen der TU Braunschweig aus dem Teilbereich D, Dr. Peter Scholz, Dr. Matthias Haupt, Oliver Günther, Felix Hötte, Daniel Kowollik und Henrik Rochlitz, danke ich für abwechslungsreiche Dienstreisen zu unseren Projekttreffen durch ganz Deutschland.

Den jetzigen und ehemaligen Kollegen des Instituts für Werkstoffe, Dirk Berndzen, Jens Bernhard, Martin Bergner,

Florian Brunke, Dr. Björn Hinze, Michael Klopschar, Maren Kohnke, Dr. Andreas Landefeld, Dr. Nicolas Lippitz, Dr. Debashis Mukherji, Tanja Osterhues, Dr. Michaela Richter, Tatiana Sazonova, Carsten Siemers, Jörn Tychsen und Christian Voelter, möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Heiko Meißner, bei dem ich schon als studentische Hilfskraft viel abseits von Theorie und Lehrbüchern lernen konnte, und der später bei allen Problemen an Laser und Beschichtungsanlage stets zur Stelle war. Außerdem möchte ich Ulrike Schumann, Fabian Graef, Peter Pfeiffer und Winfried Striepe sowie dem Werkstattpersonal um Dietmar Michael und Jens Härtel für die Hilfestellungen in Metallographie, Werkstatt und am Rasterelektronenmikroskop danken.

Meine Vorgängerin Dr. Jana Schloesser hat durch ihre Dissertation und das Beschaffen von Anlagen und Beschichtungsmaterial dafür gesorgt, dass ich mich „ins gemachte Nest“ setzen konnte und ohne große Fehlschläge gleich mit der Schichtentwicklung beginnen konnte. Für diese entscheidende Vorarbeit und für die Unterstützung bei der Einarbeitung danke ich ihr. Außerdem möchte ich mich bei Dr. Tatiana Hentrich bedanken, die die Betreuung meiner Diplomarbeit übernommen hat, welche ein wesentlicher Grundstein für die Schichtentwicklung in der vorliegenden Dissertation ist. Meinem Bürokollegen Dr. Nils Rösemann danke ich für das nette, niveauvolle Büro-Klima, tiefsinnige Gespräche und immer frischen Kaffee. Ihm und Dr. Philipp Seiler bin ich besonders für die auflockernde Atmosphäre während scheinbar endloser Stunden an der Beschichtungsanlage dankbar.

Die vorliegende Dissertation wäre sicherlich ohne die Hilfe der beteiligten studentischen Hilfskräfte kaum möglich gewesen. Daher danke ich Katharina Biesold, Meret Lehner, Cedric Koehl, Frank Möller, Lukas Outzen und Lucas Sobiech für ihren unermüdlichen Einsatz bei der manuellen Präparation von etwa 500 Proben und die Unterstützung beim Beschichten, Prüfen und Auswerten.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Eltern Kirstin und Martin Fiedler bedanken, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich stets bei allem unterstützt haben. Meiner Frau Ann-Kathrin danke ich für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihre Nachsicht während der Anfertigung meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	19
2	Grundlagen	25
2.1	Raketentriebwerk	26
2.1.1	Funktionsweise	26
2.1.1.1	Strukturkühlung	28
2.1.1.2	Werkstoffe und Fertigung . . .	29
2.1.1.3	Lasten, Randbedingungen . . .	30
2.1.1.4	Versagensmechanismen	32
2.2	Wärmeübertragung	34
2.2.1	Wärmeleitung	35
2.2.2	Wärmestrahlung	35
2.2.3	Konvektion	39
2.2.4	Wärmeübertragung im Raketentriebwerk	40
2.2.5	Energieeinkopplung im Laserversuch . .	43
2.3	Wärmedämmschichten	44
2.3.1	Thermische Prüfverfahren	45
2.3.2	Schädigungsmechanismen	48
2.3.2.1	Diffusion und Kirkendall-Effekt	54
2.3.3	Einsatz in Raketentriebwerken	58

2.3.4	Thermisches Spritzen	65
2.3.4.1	APS	66
2.3.4.2	HVOF	67
3	Verwendete Geräte und Messmethoden	71
3.1	Beschichtung	71
3.1.1	Beschichtungswerkstoffe	73
3.1.2	Beschichtungsparameter	73
3.2	Thermische (Zyklrier-)Versuche	77
3.2.1	Isotherme Auslagerungsversuche	77
3.2.2	Laserzyklierversuche	78
3.2.2.1	Ablauf der Laserzyklrierung	82
3.2.2.2	Probenformen	83
3.2.2.3	Instrumentierte Messungen	85
3.2.2.4	Temperaturmessfehler	87
3.3	Metallographie	94
3.3.1	Probenpräparation	94
3.3.2	Digitale Bildanalyse	97
3.3.2.1	Delaminationsrisse	97
3.3.2.2	Querschnittsfläche	98
3.3.3	Konzentrationsprofile mit EDX	99
3.4	Herstellung freistehender Schichten	99
3.5	Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften	102
3.5.1	Kalorimetrie	102
3.5.2	Laser-Flash-Analyse	102
3.5.3	Dichte	103
3.5.4	Dilatometer	104
3.6	Bestimmung mechanischer Eigenschaften	104
3.6.1	Zugversuche	104
3.6.2	Druckversuche	106

3.6.3	Vibrating-Reed-Experimente	107
3.6.3.1	Probenherstellung	108
3.6.3.2	Messung	109
3.6.3.3	Finite-Elemente-Simulation . .	110
4	Schichtentwicklung	115
4.1	Wärmedämmschicht	115
4.1.1	Nickelbasislegierungen	116
4.1.2	Cobalt-Rhenium-Legierungen	117
4.2	Bond-Coat	118
4.3	Gradierte Schichten	119
4.4	Schichtdicken	120
4.5	Zusammenfassung	123
5	Schädigungsmechanismen	125
5.1	Delaminationsrissbildung	129
5.1.1	Entstehung und Rissfortschritt	130
5.1.2	Temperatureinfluss und Schichtvergleich	133
5.2	Buckling	139
5.2.1	Entstehung des Buckling	139
5.2.2	Temperatureinfluss und Schichtvergleich	143
5.3	Vertikale Risse	146
5.4	Grenzflächenporosität	148
5.4.1	Entstehung der Porosität	149
5.4.2	Temperatureinfluss und Schichtvergleich	154
5.5	Zusammenfassung und Schichtauswahl	160
5.6	Vergleich mit den Untersuchungen von Schloesser	162

6	Materialparameter	165
6.1	Physikalische Eigenschaften	167
6.1.1	Wärmeausdehnungskoeffizient	167
6.1.1.1	CuCr1Zr	168
6.1.1.2	NiCrAlY	168
6.1.1.3	NiCuCrAl	170
6.1.1.4	Rene80	173
6.1.1.5	CoRe	173
6.1.2	Dichte	174
6.1.2.1	CuCr1Zr	175
6.1.2.2	NiCrAlY	175
6.1.2.3	NiCuCrAl	175
6.1.2.4	Rene80	176
6.1.2.5	CoRe	176
6.1.3	Spezifische Wärmekapazität	178
6.1.3.1	CuCr1Zr	178
6.1.3.2	Schichten	179
6.1.4	Wärmeleitfähigkeit	181
6.1.4.1	CuCr1Zr	181
6.1.4.2	NiCrAlY	183
6.1.4.3	NiCuCrAl	185
6.1.4.4	Rene80	185
6.1.5	Beurteilung der Messergebnisse	185
6.2	Mechanische Eigenschaften	188
6.2.1	E-Modul und Fließgrenze von CuCr1Zr	190
6.2.2	E-Modul der Schichten	190
6.2.2.1	Vibrating-Reed-Messungen	190
6.2.2.2	Druckversuche	192
6.2.2.3	Vergleich der Messwerte	195
6.2.3	Querkontraktionszahl	201

6.2.4	Plastizität	202
6.2.4.1	Fließgrenze	202
6.2.4.2	Fließkurven	205
6.2.5	Beurteilung der Messergebnisse	207
7	Modellierung	211
7.1	Modelle	212
7.1.1	Laserversuch	212
7.1.1.1	50 mm Laserprobe	212
7.1.1.2	2 mm Laserprobe	216
7.1.2	Raketentriebwerk	219
7.2	Vergleich von Laserversuch und Raketenzyklus	221
7.3	Vergleich der beiden Laserprobengeometrien . .	231
7.4	Modifikation des Laserversuchs	234
8	Modifizierter Laserversuch	237
8.1	Messabweichung der Temperatur	237
8.2	Homogenität des Brennflecks	238
8.3	Vermessung des Brennfleckdurchmessers	239
8.4	Fazit	242
9	Schädigungsmodell	243
9.1	Grenzflächenschädigung	244
9.1.1	Delaminationsrisse	245
9.1.2	Kirkendall-Poren	247
9.2	Horizontale Spannungen	248
9.2.1	Buckling	249
9.2.2	Vertikale Risse	252
10	Zusammenfassung und Ausblick	253

A	Verwendete Formelzeichen	261
B	Materialparameter für die FEM-Simulationen	263
C	Datenarchivierung	281
C.1	Internes Bildnummernverzeichnis	281
C.2	Zuordnung der Proben zu den Messergebnissen	283
C.2.1	Laserversuche	283
C.2.2	Isotherme Versuche	286
C.2.3	Materialparameter	287
C.3	Digitale Datenarchivierung	293
D	Literaturverzeichnis	295

1

Einleitung

Die Brennkammerwand von Flüssigkeitsraketenantrieben ist extremen thermischen und mechanischen Lasten ausgesetzt. Das Heißgas in Triebwerken der Größenordnung von Vulcain 2 oder Space-Shuttle-Haupttriebwerk erreicht Temperaturen von bis zu 3800 K [84, 155]. Da kein Werkstoff diese hohen Temperaturen unbeschadet überstehen kann, wird die Brennkammerwand in internen Kühlkanälen durch flüssigen Brennstoff (in diesem Fall Wasserstoff) gekühlt [153]. Durch diese Kühlung entstehen ein hoher Temperaturgradient und eine hohe thermische Differenzdehnung zwischen der heißen Wandoberfläche und den kalten Bereichen im Inneren der Brennkammerwand.

Um einen hohen Kühlwärmestrom zu erreichen, wird die Brennkammerwand aus einem Material mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit gefertigt; beim Space-Shuttle oder Vulcain 2 wird beispielsweise eine Kupferlegierung verwendet. Diese ist trotz aktiver Kühlung anfällig für zwei wesentliche Schädigungsmechanismen: Ein Aufbeulen der über

den Kühlkanälen nur etwa 1 mm dicken Brennkammerwand aufgrund der thermischen Differenzdehnung („Dog-House-Effect“) [33, 74, 83, 105, 108], sowie eine Schwächung der Brennkammerwand durch zyklische Oxidation und Reduktion der Kupferoberfläche („Blanching“) [21, 96]. Diese Schädigungsmechanismen können nach längerer Einsatzzeit und mehreren Brennzyklen zu einem Aufreißen der Kühlkanäle und somit zu einem Versagen des kompletten Triebwerks führen. Beim Vulcain 2-Triebwerk wurde dies bisher durch eine entsprechende Dimensionierung während der vergleichsweise kurzen Einsatzzeit größtenteils verhindert, beim mehrfach wiederverwendeten Haupttriebwerk des Space-Shuttles waren jedoch sehr aufwändige Kontroll- und Instandsetzungsarbeiten notwendig, um die Funktionalität des Triebwerks auch über mehrere Zyklen zu ermöglichen [106, 155].

Um die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennkammer auch über längere Einsatzzeiten und mehrere Zyklen zuverlässig erhöhen zu können, müssen die hohen thermomechanischen Lasten auf die Brennkammerwand reduziert werden. Dies kann durch das Aufbringen einer Wärmedämmschicht erreicht werden: Diese würde zum einen die maximale Temperatur in der Kupferwand verringern, zum anderen wäre die Kupferoberfläche vor den chemischen Einwirkungen des Heißgases geschützt.

Wärmedämmschichten sind in Gasturbinen schon seit längerer Zeit Stand der Technik. Aufgrund der extremen Einsatzbedingungen im Raketentriebwerk ist es jedoch nicht problemlos möglich, diese auch in Raketenbrennkammern einzusetzen. In der Fachliteratur finden sich zwar vielversprechende Schichtkonzepte (Kapitel 2.3.3), jedoch wird auch deutlich,

dass die hohen Wärmeströme im Raketentriebwerk einen Einsatz von extremen Testbedingungen erfordern, um eine realistische Schichtschädigung zu untersuchen. Es wurden bereits verschiedene Schädigungsarten beobachtet; eine präzise Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen findet sich jedoch nur ansatzweise in der Literatur.

Für die Entwicklung und Auslegung von Wärmedämmschichten für zukünftige Anwendungen in Raketentriebwerken sind also umfangreiche Untersuchungen notwendig, um die Ursachen der Schichtschädigung aufklären zu können sowie ein Werkzeug für die Auslegung der Schichtsysteme zu entwickeln. Zu diesem Zweck wird im Rahmen des Forschungsprojektes SFB Transregio 40 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, im Rahmen dessen auch die vorliegende Arbeit entstanden ist, seit 2008 die mechanische Integrität von Wärmedämmschichten in Raketenbrennkammern untersucht [131]. Dabei wurde im Rahmen der Dissertation von Schloesser [125] zunächst ein Wärmedämmschichtsystem, bestehend aus einer keramischen Wärmedämmschicht und einer NiCrAlY-Haftvermittlerschicht, getestet, welches bereits erfolgreich in Gasturbinen eingesetzt wird. Zweck dieser Untersuchungen war es, zunächst ein besseres Verständnis der mechanischen Integrität und möglicher Schädigungsmechanismen der Schichten zu erlangen. Mit Hilfe von Laserzyklierversuchen konnten die Schichten im Labormaßstab hohen thermischen Lasten ausgesetzt werden. Diese Versuche führten meist zu einer Delamination der Schicht. Dies wurde auf die thermische Fehlpassung und die chemischen Unterschiede von Kupfersubstrat und NiCrAlY-Schicht zurückgeführt. Des Weiteren zeigten Simulationen, dass eine keramische Wärmedämmschicht auf-

grund der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit zu einer extrem hohen Oberflächentemperatur führen würde. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden neue Schichtentwicklungskonzepte für weitere Untersuchungen entwickelt: Beispielsweise wurde empfohlen, die Haftvermittlerschicht an das Kupfersubstrat anzupassen und zukünftig metallische Wärmedämmschichten zu verwenden [125].

Die neuen Schichtentwicklungskonzepte von Schloesser wurden in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen, weiterentwickelt und mit isothermen Wärmebehandlungen sowie Laserzyklierversuchen getestet (siehe Kapitel 4). Dabei wurden verschiedene Schädigungsmechanismen beobachtet (Kapitel 5), anhand derer die Schichten beurteilt wurden, so dass ein Wärmedämmschichtsystem für weitere Untersuchungen ausgewählt werden konnte.

Um die den Schädigungen zugrundeliegenden Mechanismen besser zu verstehen und auf den Einsatz in Raketenbrennkammern übertragen zu können, wurden Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt. Dazu wurden zunächst umfangreiche Messungen an freistehenden Schichten durchgeführt, um Materialmodelle zu entwickeln (Kapitel 6). Mit den Finite-Elemente-Simulationen wurden die in den Schichten auftretenden Dehnungen im Laserversuch sowie in der Brennkammer untersucht (Kapitel 7). Darauf aufbauend wurde ein modifizierter Laserzyklierversuch entwickelt, mit dem in Zukunft realistischere Belastungen in der Schicht erzielt werden können (Kapitel 8).

Die beobachteten Schädigungsmechanismen wurden daraufhin mit den FE-Simulationen in Zusammenhang gebracht und kritisch hinterfragt, woraus ein Schädigungsmodell für

die Schichten in Raketentriebwerken entwickelt wurde (Kapitel 9). Dieses Schädigungsmodell soll zukünftig zusammen mit dem weiterentwickelten Laserzyklierversuch und den FE-Simulationen als Werkzeug zur Vorhersage von Schichtschädigungen in der Raketenbrennkammer sowie zur Auslegung von Schichten für künftige Brennkammern dienen.

2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen vorgestellt.

Um die Notwendigkeit der Entwicklung eines Wärmedämmschichtsystems für Raketentriebwerke zu erörtern, wird zunächst die Funktionsweise und der Aufbau von Flüssigkeits-raketentriebwerken erläutert. Um für die Schichtentwicklung die thermischen Lasten im Triebwerk und in thermischen Zyklierversuchen quantifizieren zu können, folgt ein Abschnitt über grundlegende Zusammenhänge der Wärmeübertragung.

Im Anschluss werden typische Anwendungsgebiete von Wärmedämmschichten, Herstellungsverfahren und mögliche Prüfverfahren vorgestellt und dabei beobachtete Schädigungsmechanismen diskutiert, sowie ein Literaturüberblick über bisherige Arbeiten mit Wärmedämmschichten in Raketentriebwerken gegeben.

2.1 Raketentriebwerk

Das Forschungsprojekt SFB Transregio 40 (TRR40), in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, befasst sich mit kryogenen Flüssigkeitsrakentriebwerken. Dabei werden fundamentale Technologien und Analysewerkzeuge entwickelt, die in den Designprozess zukünftiger Triebwerke einfließen sollen. Hier steht zum einen eine Verbesserung des Wirkungsgrades und zum anderen eine Verlängerung der Lebensdauer bis hin zur Wiederverwendbarkeit der thermisch und mechanisch hochbelasteten Komponenten im Vordergrund [131].

Um die Anforderungen an die Triebwerkskomponenten besser einordnen zu können, werden in den folgenden Abschnitten zunächst die grundlegende Funktionsweise und der Aufbau eines Flüssigkeitsrakentriebwerks erläutert und die auftretenden thermischen Lasten quantifiziert. Als Beispiele dienen das Vulcain 2-Triebwerk der europäischen Trägerrakete Ariane 5 sowie das wiederverwendbare Haupttriebwerk des Space Shuttles (Space Shuttle Main Engine, SSME).

2.1.1 Funktionsweise

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Flüssigkeitsrakentriebwerks nach Bauart des Vulcain 2 oder SSME. Als Treibstoffkomponenten dienen hier flüssiger Wasserstoff als Brennstoff und flüssiger Sauerstoff als Oxidator. Diese werden mittels Turbopumpen in die Brennkammer gepumpt. Die Pumpen können im einfachsten Fall durch expandierenden, verdampfenden Treibstoff angetrieben werden, der vorher durch die heiße Brennkammerwand gepumpt und so aufgewärmt wird (*Expander Cycle*). Da für einen hohen Schub (bei

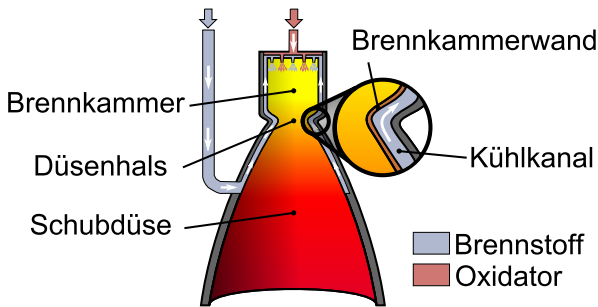


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines regenerativ gekühlten Flüssigkeitsraketenantriebs (in Anlehnung an [38])

SSME und Vulcain 2 1300 kN bis 1670 kN[84, 153, 161, 162]) jedoch hohe Massenströme und Brennkammerdrücke benötigt werden, reicht die Expansionswirkung nicht aus. Daher werden bei den hier betrachteten Triebwerken die Hochdruck-Turbopumpen durch Verbrennung eines Teils des Treibstoffs¹ angetrieben (*Gas-Generator Cycle*) [153].

Wasserstoff und Sauerstoff werden oben in die Brennkammer injiziert und reagieren über verschiedene Teilreaktionen im wesentlichen zu H_2O . Durch die Volumenzunahme bei der Reaktion strömt das heiße Gas in Richtung der Düse, in der es weiter auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt wird.

¹Beim SSME wird nahezu der komplette Wasserstoffstrom durch die Turbopumpen geleitet, um eine wasserstoffreiche Verbrennung und niedrige Turbinenschaufeltemperaturen zu erreichen und deren Lebensdauer zu verlängern. Der unvollständig verbrannte Treibstoff wird aber im Anschluss in die Brennkammer geleitet und vollständig verbrannt.[153, 155]

2.1.1.1 Strukturkühlung

Je höher die Heißgastemperatur ist, desto höher sind Schub und Wirkungsgrad. Die Heißgastemperaturen (siehe Abschnitt 2.1.1.3) sind daher meist höher als die Schmelztemperatur der meisten Konstruktionswerkstoffe, so dass es zwingend erforderlich ist, die Brennkammer- und Düsenwand aktiv zu kühlen.

Die einfachste Kühlmethode ist die Filmkühlung. Dabei wird ein Kühlfluid, meist Brennstoff oder das vergleichsweise kühle Abgas aus der Brennkammer der Turbopumpen, nahe der Oberfläche auf die zu kühlende Wand ausgebracht und fließt entlang dieser nach unten, getrieben durch den Heißgasstrom. Durch Verdampfen entsteht eine Kühlwirkung, zusätzlich bildet sich eine Grenzschicht aus kühlem Gas entlang der Wand. Diese Art der Kühlung wird beispielsweise in der Brennkammer sowie in der Düsenerweiterung des Vulcain-2-Triebwerks angewendet [153, 162].

Insbesondere bei kryogenen Brennstoffen wie zum Beispiel flüssigem Wasserstoff kann dieser durch das Innere der Brennkammerwand geleitet werden und so als Kühlmedium fungieren (Abbildung 2.1). Der durch den Kühlwärmestrom aufgeheizte Brennstoff kann dann im einfachsten Fall am Ende der Schubdüse in den Heißgasstrahl ausgestoßen werden und so für zusätzlichen Schub sorgen (wie beim Vulcain-2-Triebwerk in der Düsenerweiterung [162]), oder kann zum Antrieb der Turbopumpen zur Treibstoffförderung genutzt werden. Letztere Methode wird beim SSME bei der Brennkammerkühlung zum Antrieb der Niederdruck-Turbopumpe eingesetzt [153, 155]. Eine weitaus effektivere Methode ist jedoch, den vorgeheizten Brennstoff in die Brennkammer zu

injizieren und die beim Kühlen abgeführte Energie der Verbrennung hinzuzufügen [153, 157]. Diese sogenannte regenerative Kühlung findet zum Beispiel in der Brennkammer des Vulcain 2-Triebwerks Anwendung [162].

2.1.1.2 Brennkammermaterialien und Fertigung

Um eine hohe Kühlwirkung der Brennkammerwand zu erreichen, besteht diese meist aus einer Kupferlegierung mit hoher Wärmeleitfähigkeit. Die Brennkammern von Vulcain 2 [51, 105] und SSME [21, 97] werden beispielsweise aus der Legierung Cu-3%Ag-0,5%Zr (*NARloy-Z*) [96] gefertigt, für zukünftige Triebwerke wurde am NASA Glenn Research Centre eine neue, ausscheidungshärtbare Legierung Cu-6,7%Cr-5,9%Nb (*GRCo-84*) entwickelt [26, 74, 97, 112]. Da Chrom und Niob in der Kupfermatrix kaum löslich sind, wird trotz hoher Anteile an Legierungselementen eine vergleichbar hohe Wärmeleitfähigkeit wie in reinem Kupfer oder Kupfer/Silber-Legierungen erreicht [26]. Auf Basis vorangegangener Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes SFB TRR40² wurde in dieser Arbeit die kommerziell verfügbare Legierung CuCr1Zr (Werkstoff-Nr. *CW106C*) verwendet, welche auch bei höheren Temperaturen noch eine vergleichsweise hohe Festigkeit besitzt [1].

Bei der Herstellung der Brennkammern wird zunächst ein Kupferliner geschmiedet, in den von außen die Kühlkanäle für die Regenerativkühlung eingefräst werden. Diese werden mit Wachs gefüllt und der Kupferliner anschließend galvanisch mit

²Eine ausführliche Übersicht über mögliche Kupferlegierungen sowie die Motivation für die Verwendung von CuCr1Zr findet sich in [125]

einer dünnen Kupferschicht überzogen³. Auf die Kupferschicht wird im Anschluss ein versteifender äußerer Nickelmantel aufgebracht, was zum Beispiel bei Vulcain 2 ebenfalls durch galvanisches Abscheiden geschieht ⁴ [84, 105].

2.1.1.3 Lasten, Randbedingungen

In Tabelle 2.1 sind die thermischen Lasten der vorgestellten Flüssigkeitsraketenriebwerke im Vergleich zu Gasturbinen dargestellt. Diese sind im Raketentriebwerk wesentlich größer als in Gasturbinen, weshalb Wärmedämmschichtsysteme, die in Turbinen bereits Stand der Technik sind, nicht ohne weitere Modifikation in Raketentriebwerken verwendet werden können. Die höheren Wärmeströme führen zu einem höheren Temperaturgradienten, der sich auf die thermischen Dehnungen in der Schicht auswirken wird. Hinzu kommt die unterschiedliche mechanische Belastung der Substrate und daraus resultierende Belastungen in der Schicht: Turbinenschaufeln beispielsweise werden durch die Fliehkraft auf Zug belastet. Diese Zugbelastung überlagert die thermische Differenzdehnung aufgrund des Temperaturgradienten im Bauteil, wodurch die Schicht quasi entlastet wird. Anders verhält es sich im Raketentriebwerk: Die Brennkammerwand wird durch den äußeren kalten Nickelmantel gezwängt, wodurch die heiße Schicht sehr hohen Druckbelastungen ausgesetzt ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Entwicklung von Wärmedämmschichten ist die Einsatzdauer der Komponenten.

³Um den Nickelmantel vor Wasserstoffversprödung zu schützen[105].

⁴Insbesondere bei Russischen Triebwerken sowie dem auf dem SSME aufbauenden RS-68-Triebwerk wird der versteifende äußere Mantel auch auf den Kupferliner gelötet [84, 105].

	Vulcain 2	SSME	Gasturbine
Brennkammer- druck [bar]	110..115	205..220	25
Heißgastem- peratur [K]	3500..3800		1600
Kühlmittel- temperatur [K]	20..30		>300
Wandwärme- strom [MW/m ²]	80..160	131..140	2
Einsatzdauer	< 1 h	< 8 h	> 20000 h

Tabelle 2.1: Thermische Lasten und Betriebsbedingungen in SSME [84, 104, 106, 155] und Vulcain 2 [51, 83, 84, 105, 133, 161] Flüssigkeitsrakentriebwerken im Vergleich zu Gasturbinen[16, 58].

Diese liegt bei Flugtriebwerken bei insgesamt etwa 20000 h, bei industriellen Gasturbinen werden sogar 100000 h erreicht [16]. In Raketentriebwerken beträgt die maximale Gesamteinsatzzeit im Falle des wiederverwendbaren SSME < 8 h bei einer Anzahl von 55 Flügen, was jedoch nur durch aufwändige Instandsetzungsarbeiten nach jedem Flug erreicht werden konnte [106, 155]. Die typische Lebensdauer der Brennkammer wird mit 0,8 h bei 6 Zyklen angegeben [73]. Das nicht wiederverwendbare Vulcain 2-Triebwerk erreicht eine maximale Gesamtbrenndauer von < 10 min [84, 161]. Zu Testzwecken und im Falle eines Startabbruchs durchläuft auch

dieses Triebwerk durchschnittlich 10 Zyklen [105], weshalb es dementsprechend dimensioniert wird.

2.1.1.4 Versagensmechanismen

Aufgrund der extremen Lasten in Brennkammer und Schubdüse von kryogenen Flüssigkeitsrakentriebwerken werden zwei wesentliche Schädigungsmechanismen beobachtet: Das „Blanching“ und der sogenannte „Dog-House-Effect“.

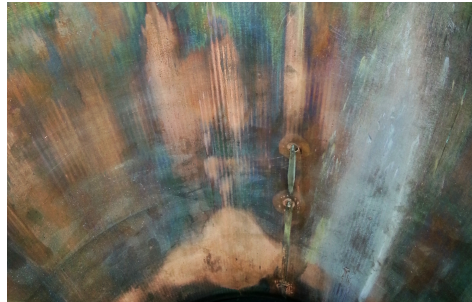


Abbildung 2.2: Blick auf die Brennkammerwand eines Vulcain 2-Testtriebwerks: Starke Erosion der Kupferoberfläche durch Blanching und Aufbeulen der Kühlkanäle.

Blanching (siehe Abbildung 2.2) entsteht durch zyklische Oxidation und Reduktion der Kupferoberfläche. Infolge von Verbrennungsinstabilitäten entstehen sauerstoff- oder wasserstoffreiche Regionen im Heißgas. In sauerstoffreicher Atmosphäre reagiert das Kupfer zu Kupferoxid. Da Kupferoxid in wasserstoffreicher Atmosphäre nicht stabil ist [28], reagiert es dort zu Wasser und Kupfer. Dadurch entsteht auf Dauer

eine poröse Struktur nahe der Oberfläche der Brennkammerwand, die aufgrund der schlechteren Wärmeleitung sowie erhöhten Oberflächenrauheit zur Bildung von Hot-Spots sowie zu einer Schwächung der ohnehin sehr dünnen Brennkammerwand führt [21, 96].

Der Dog-House-Effect bezeichnet ein Aufbeulen der dünnen Brennkammerwand über den Kühlkanälen. Im Extremfall können dadurch die Kühlkanäle aufreißen, wodurch ein hundehüttenähnlicher Querschnitt entsteht (siehe Abbildung 2.3). Durch das entstandene Leck in den Kühlkanälen kann es zum Leistungsverlust oder zum Versagen des Triebwerks kommen, wie beispielsweise beim fehlgeschlagenen Start der Ariane 5 Nr. 517 [134].

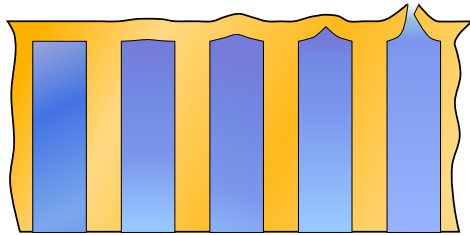


Abbildung 2.3: Entstehung des Dog-House-Effects von links nach rechts durch Ratcheting: Aufbeulen der Kühlkanalwand bis hin zum Aufreißen und Ausströmen des Kühlmittels.

Die Entstehung des Dog-House-Effects ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung [33]. Im Wesentlichen jedoch beruht dieser auf thermisch induzierter Dehnung aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen dem heißen Kupferliner und dem kalten, steifen Nickelmantel [83]. Durch thermisches

Ratcheting deformiert die dünne Kühlkanalwand [108], die durch Blanching (oder Polieren der rauen, zerklüfteten Oberfläche bei wiederverwendbaren Triebwerken [74]) ohnehin schon geschwächt sein kann [105].

Insbesondere der Doghouse-Effect ist ein limitierender Faktor bei der Lebensdauer der Brennkammer. Um letztere zu verlängern, insbesondere im Hinblick auf eine Wiederverwendbarkeit des Triebwerks, müssen die thermischen Lasten auf die Brennkammerwand weiter reduziert werden, was durch das Aufbringen einer Wärmedämmschicht erfolgen kann [131]. Diese schützt die Oberfläche der Brennkammerwand vor Oxidation, außerdem wird die maximale Temperatur des Brennkammerwerkstoffs reduziert (Kapitel 2.2.4). Die Entwicklung eines solchen Wärmedämmschichtsystems ist Thema der vorliegenden Arbeit. Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen (Kapitel 2.3.3) werden neue Konzepte (weiter)entwickelt und für ihren Einsatz im Raketentriebwerk untersucht und optimiert.

2.2 Wärmeübertragung

Um die thermischen Lasten im Raketentriebwerk sowie in den thermischen Zykliversuchen quantifizieren zu können, werden im Folgenden einige Grundlagen zur Wärmeübertragung erläutert.

Man unterscheidet drei Arten der Wärmeübertragung: Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion. In strahlungsundurchlässigen Festkörpern findet ausschließlich Wärmeleitung statt, wohingegen in Fluiden zusätzlich Konvektion und in strahlungsdurchlässigen Stoffen Wärmestrahlung berücksich-

tigt werden muss. Da alle drei Arten eine wichtige Rolle in dieser Arbeit spielen, sollen sie in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

2.2.1 Wärmeleitung

Wärmeleitung beruht auf der Energieübertragung zwischen benachbarten Molekülen oder Atomen, in Metallen auch durch freie Elektronen. Diese Energieübertragung findet gerichtet statt, wenn ein Temperaturgradient herrscht. Im stationären, eindimensionalen Fall kann die Wärmestromdichte \dot{q} pro Flächeneinheit mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{q} = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{x} \quad (2.1)$$

Dabei steht ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten mit Abstand x , zwischen denen der Energiefluss betrachtet wird, der Faktor λ ist die Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Stoffes [8, 18].

2.2.2 Wärmestrahlung

Ein Körper mit Temperatur $T > 0 \text{ K}$ emittiert ein Spektrum elektromagnetischer Wellen, die sogenannte Wärmestrahlung. Um die Wärmestrahlung zu quantifizieren, soll zunächst ein idealer schwarzer Körper betrachtet werden. Die spektrale (wellenlängenabhängige), spezifische (bezogen auf den Oberflächeninhalt) Ausstrahlung $M_\lambda(\lambda, T)$ so eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit von Wellenlänge λ und Temperatur T kann durch Gleichung 2.2 beschrieben werden [8]:

$$M_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(\frac{hc}{k\lambda T}) - 1} \quad (2.2)$$

Hier ist die Konstante h das Plancksche Wirkungsquantum, c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit und k die Boltzmannkonstante.

Die Wärmestrahlung realer Körper weicht meist erheblich von der Schwarzkörperstrahlung ab. Diese Abweichung kann durch den Emissionsgrad ε definiert werden:

$$\varepsilon = \frac{M_{\lambda,r}}{M_{\lambda,s}} \quad (2.3)$$

Die Indizes r und s stehen dabei für reale und schwarze Strahlung. Der Emissionsgrad wird stark von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst. Dazu zählen zum Beispiel Staub, dünne Oxidschichten, dünne Wasserfilme und Oberflächenrauheit. Außerdem ist der Emissionsgrad meist temperatur- und wellenlängenabhängig. Dies kann am Beispiel Nickel verdeutlicht werden: In Abbildung 2.4 ist der Spektrale (wellenlängenabhängige), gerichtete (in Richtung der Flächennormalen) Emissionsgrad für Nickel in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Da es sich hier um unterschiedliche Messungen handelt, kann kein Rückschluss auf die Temperaturabhängigkeit gezogen werden, es fällt jedoch auf, dass der Emissionsgrad bei allen Messungen im betrachteten Intervall mit steigender Wellenlänge sinkt. Der temperaturabhängige gerichtete Gesamtemissionsgrad von Nickel ist in Abbildung 2.5 aufgetragen: Mit steigender Temperatur steigt dieser. Außerdem verdeutlichen die Messwerte, wie

stark der Emissionsgrad von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt.

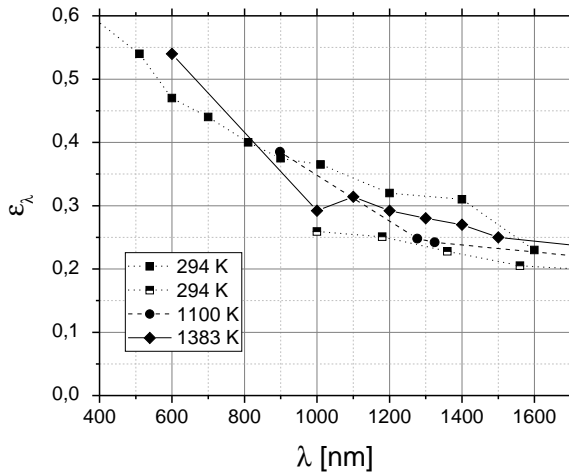


Abbildung 2.4: Spektraler gerichteter Emissionsgrad in Richtung der Flächennormalen von Nickel, verschiedene Messungen, nach [149].

Ein Körper kann Wärmestrahlung nicht nur emittieren, sondern auch absorbieren. Der Absorptionsgrad wird analog zum Emissionsgrad als das Verhältnis der absorbierten Strahlung eines realen Körpers und der theoretisch absorbierten Strahlung eines schwarzen Körpers definiert. Dieser ist für die meisten realen Materialien näherungsweise gleich dem Emissionsgrad [8].

Die Wärmestromdichte \dot{q} , die von einem Körper abgestrahlt wird, lässt sich wie folgt berechnen [8]: Betrachtet man die

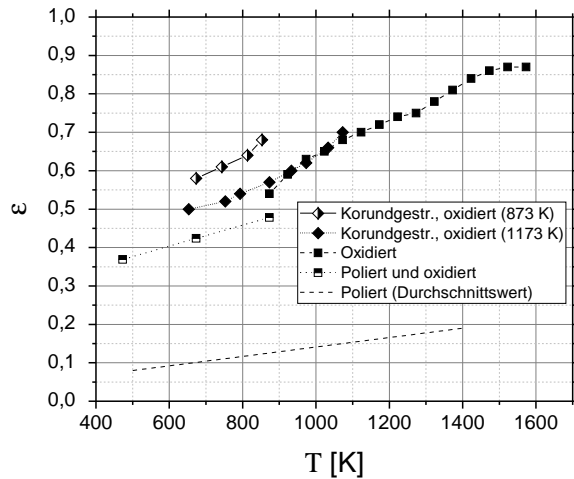


Abbildung 2.5: Gerichteter Gesamtemissionsgrad in Richtung der Flächennormalen von Nickel, verschiedene Messungen, nach [149]: Zunahme des Gesamtemissionsgrades mit zunehmender Temperatur sowie mit Oxidation und Oberflächenrauheit.

spezifische Ausstrahlung $M(T)$ (Gleichung 2.2) über den gesamten Wellenlängenbereich

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda, \quad (2.4)$$

erhält man das sogenannte Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$M(T) = \sigma_B \cdot T^4 = \dot{q} \quad (2.5)$$

mit der Stefan-Boltzman-Konstante

$$\sigma_B = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}. \quad (2.6)$$

Der Körper absorbiert jedoch auch Strahlung aus der Umgebung, so dass sich der tatsächlich abgestrahlte Wärmestrom entsprechend verringert. Betrachtet man zwei Körper 1 und 2 mit den Oberflächen A_1 , A_2 , den Temperaturen T_1 , T_2 und den Emissionsgraden ε_1 , ε_2 , kann die aus dem Strahlungsaustausch resultierende Wärmestromdichte folgendermaßen berechnet werden [8]:

$$\dot{q} = \frac{\sigma_B(T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\bar{F}_{12}} + \frac{A_1}{A_2} \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \quad (2.7)$$

Der Sichtfaktor \bar{F}_{12} gibt dabei an, welcher Teil der von der Fläche A_1 ausgehenden Strahlung auf die Fläche A_2 fällt. Im Falle von $\frac{A_1}{A_2} \rightarrow 0$ und $\bar{F}_{12} = 1$, zum Beispiel bei der Wärmestrahlung einer heißen Probe in ein Labor mit konstanter Raumtemperatur, vereinfacht sich Gleichung 2.7 zu

$$\dot{q}_1 = \varepsilon_1 \sigma_B (T_1^4 - T_2^4). \quad (2.8)$$

2.2.3 Konvektion

Konvektiver Wärmeübergang ist eine Überlagerung aus Wärmeleitung und Energieübertragung durch Bewegung in einem Fluid. Für die vorliegende Arbeit ist insbesondere der konvektive Wärmeübergang zwischen Fluid und der Wand eines Festkörpers relevant.

Der Wärmestrom hängt zum einen von der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Fluid und Wandoberfläche ab. Zum anderen spielt die Grenzschicht des Fluids an der Wandoberfläche

eine wichtige Rolle. Zur Berechnung der Wärmestromdichte \dot{q} wird vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen Wärmestromdichte und Temperaturdifferenz angenommen:

$$\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T \quad (2.9)$$

Der Faktor α wird als Wärmeübergangskoeffizient bezeichnet und hängt von Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung in der Grenzschicht und den Eigenschaften des Fluids ab. Insbesondere bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, turbulenter Strömung und hohen Temperaturdifferenzen stößt eine analytische Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten an ihre Grenzen, so dass dieser nur noch mittels Messungen oder Simulationen bestimmt werden kann [8, 18].

2.2.4 Wärmeübertragung im Raketentriebwerk

Bei der Betrachtung der beschichteten Brennkammerwand im Raketentriebwerk (Kapitel 2.1) müssen folgende Wärmeübertragungsprozesse betrachtet werden: Zum einen der konvektive Wärmeübergang vom Heißgas in die kältere Brennkammerwand und von der Brennkammerwand in das Kühlgas, zum anderen die Wärmeleitung in der Beschichtung sowie in der Kupferwand. Die Wärmestrahlung des kalten Nickelmantels kann aufgrund der niedrigen Temperatur vernachlässigt werden.

Der Wärmeübergangskoeffizient α_H an der Kontaktfläche von Heißgas und Wandoberfläche wurde von Kowollik [82] mittels Fluid-Struktur-Interaktion(FSI)-Simulationen ermittelt. Abbildung 2.6 zeigt diesen abhängig von der Wand-

temperatur im stationären⁵ Triebwerksbetrieb im Düsenhals mit einer Heißgastemperatur von 3410 K. Der Wärmeübergangskoeffizient im Kühlkanal kann hier näherungsweise als temperaturunabhängig betrachtet werden und beträgt $\alpha_K = 150 \text{ kW/m}^2\text{K}$ [80].

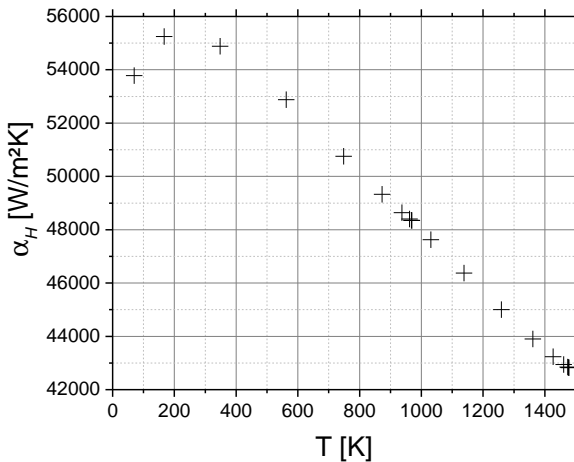


Abbildung 2.6: Von Kowollik [82] mittels FSI ermittelter Wärmeübergangskoeffizient auf der Heißgasseite.

Für eine grobe analytische Abschätzung kann die Wärmeleitung vereinfachend als eindimensional angesehen werden, das heißt Temperaturgradienten parallel zur Wandoberfläche aufgrund des Kühlkanalprofils werden vernachlässigt. Die Wärmestromdichte durch die Brennkammerwand lässt sich

⁵Weitere Simulationen von Kowollik et al haben gezeigt, dass bereits 0,3 s nach dem Start ein stationärer Zustand erreicht ist [80]

so mit den Wärmeübergangskoeffizienten α_H , α_K und den Wärmeleitfähigkeiten λ_{WDS} , λ_{HVS} , λ_{Cu} wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \underbrace{\alpha_H \cdot \Delta T_H}_{\text{Heißgas/Wand}} = \underbrace{\lambda_{WDS} \cdot \frac{\Delta T_{WDS}}{d_{WDS}}}_{\text{Wärmedämmschicht}} = \underbrace{\lambda_{HVS} \cdot \frac{\Delta T_{HVS}}{d_{HVS}}}_{\text{Haftvermittler}} \\ &= \underbrace{\lambda_{Cu} \cdot \frac{\Delta T_{Cu}}{d_{Cu}}}_{\text{Kupferwand}} = \underbrace{\alpha_K \cdot \Delta T_K}_{\text{Wand/Kühlmedium}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Aus dieser Abschätzung ergibt sich ein Temperaturprofil in der Brennkammerwand, welches schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Mit einer Wärmedämmschicht ($d_{WDS} + d_{HVS} > 0$) wird demnach nicht nur der Wärmestrom durch die Brennkammerwand reduziert, sondern auch die maximale Temperatur im Substratmaterial reduziert. Dabei erhöht sich jedoch auch die Temperatur auf der Heißgasseite der Brennkammerwand.

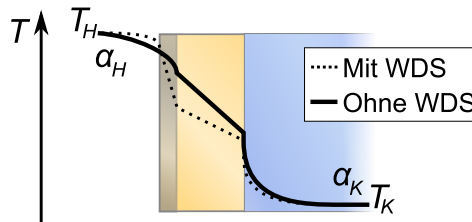


Abbildung 2.7: Temperaturprofil in einer Brennkammerwand mit und ohne Wärmedämmschicht. Links: Heißgasseite, rechts: Kühlkanal

2.2.5 Energieeinkopplung im Laserversuch

Um die hohen Temperaturgradienten und Thermoschockbeanspruchungen im Raketentriebwerk im Labormaßstab abzubilden, werden im Rahmen dieser Arbeit Laserzyklrierexperimente durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2). Dabei wird die Oberfläche einer beschichteten Probe mit einem Hochleistungslaser bestrahlt. Diese Laserstrahlung wird zum Teil von der Oberfläche reflektiert, zum Teil transmittiert und zum Teil vom Probenmaterial als Wärmeenergie absorbiert.

Die transmittierte Strahlung geht gegen Null, wenn die Probendicke sehr viel größer als die optische Eindringtiefe ist. Bei der hier verwendeten Laserwellenlänge von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ liegt letztere in Kupfer und Nickel in der Größenordnung $0,01\text{ }\mu\text{m}$, bei einer Schichtdicke der untersuchten Proben von $\geq 90\text{ }\mu\text{m}$ kann die Transmission also vernachlässigt werden [65].

Der Anteil der reflektierten Strahlung hängt nicht nur vom Reflexionsgrad der Probenoberfläche ab, da bei komplexen Oberflächen, wie beispielsweise thermisch gespritzten Schichten, die Laserstrahlung mehrfach reflektiert werden kann. Eine analytische Berechnung des reflektierten Strahlungsanteils ist daher sehr aufwändig und fehlerbehaftet. Der Teil der Strahlung, welcher weder transmittiert noch reflektiert wird, wird vom Probenmaterial absorbiert. Um den Anteil der absorbierten Strahlung zu quantifizieren, wird daher der Einkoppelgrad η_A als Quotient der absorbierten Leistung P_A und der Leistung der Laserstrahlung P definiert:

$$\eta_A = \frac{P_A}{P} \quad (2.11)$$

Bei einem theoretischen Wirkungsgrad der Laserquelle von 100 % und einem Einkoppelgrad von 100 % wäre mit dem Ver-

suchsaufbau in dieser Arbeit (Kapitel 3.2) also ein maximaler Energieeintrag von $P_A = P = 3,3 \text{ kW}$ möglich. Bei einem Durchmesser des Laserspots von 20 mm ergäbe sich eine theoretisch maximal mögliche Wärmestromdichte in die Probenoberfläche von $10,5 \text{ MW/m}^2$, bei einem Laserspotdurchmesser von 10 mm beträgt die maximale Wärmestromdichte $42,0 \text{ MW/m}^2$.

2.3 Wärmedämmschichten

Wärmedämmschichten werden bereits erfolgreich in Gasturbinen oder Flugtriebwerken eingesetzt [89, 101]. Hier werden Heißgastemperaturen von teilweise über $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht [16], obwohl die maximale Einsatztemperatur der als Turbinenschaufelwerkstoff verwendeten Nickelbasislegierungen bei nur etwa $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt [18]. Damit diese Temperatur nicht überschritten wird, werden die Materialien im Inneren gekühlt. Da eine aktive Kühlung jedoch stets mit Verlustwärmeströmen verbunden ist, werden zusätzlich Wärmedämmschichten aufgebracht. Durch deren geringere Wärmeleitfähigkeit wird zum einen der Kühlwärmestrom herabgesetzt, zum anderen wird der Temperaturgradient im Grundwerkstoff sowie dessen maximale Temperatur verringert.

Bei diesen „klassischen“ Wärmedämmschichten werden als Schichtwerkstoff mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit und gleichzeitig einer hohen Temperaturbeständigkeit meist Keramiken eingesetzt (beispielsweise (teil-) stabilisiertes Zirkonoxid (Yttria Stabilized Zirconia - YSZO)) [18, 19, 37, 101, 120]. Diese Keramiken sind jedoch sauerstoffdurchlässig, so dass das darunterliegende Material weiterhin vor Oxidation geschützt werden muss. Zusätzlich haften die Keramiken schlecht auf

dem metallischen Grundwerkstoff. Aus diesen Gründen wird zunächst eine Haftvermittlerschicht aufgebracht (zum Beispiel MCrAlY [18, 37]), die zum einen die Haftung der Keramikschicht verbessert und zum anderen den Grundwerkstoff vor Oxidation und Korrosion schützt [18, 37]. Im Einsatz entsteht an der Grenzfläche Haftvermittler-/ Wärmedämmschicht nach längerer Standzeit ein thermisch gewachsenes Oxid (Thermally Grown Oxide - TGO), welches zusätzlich die Haftung der keramischen Wärmedämmschicht verbessert [18, 37].

2.3.1 Thermische Prüfverfahren

Um Wärmedämmschichten für den Einsatz zu qualifizieren oder ihre zu erwartende Lebensdauer abzuschätzen, werden verschiedene Prüfverfahren mit unterschiedlich realitätsnahen Randbedingungen verwendet. Die in den Versuchen abzubildenden Belastungen sind dabei im Wesentlichen hohe Temperaturen, Thermoschockbelastung, oxidierende und korrodierende Atmosphäre, Erosion und ein hoher Wärmestrom und damit verbundene thermische Differenzdehnungen. Insbesondere in Flugtriebwerken treten alle Belastungen zyklisch auf.

Oxidationsversuche im Strahlungssofen bieten eine einfache Möglichkeit, Wärmedämmschichten auf zyklische Oxidations- und Temperaturbeständigkeit zu testen. Aufgrund der vergleichsweise langen Aufheizzeiten der Proben kommt es jedoch während der Aufheizphase zu keiner nennenswerten Thermoschockbeanspruchung, außerdem sind die Temperaturgradienten in der Schicht während der Aufheiz- und Haltephase vernachlässigbar klein. Lediglich durch ein anschließendes Abschrecken, beispielsweise in Wasser, lässt sich eine Thermoschockbeanspruchung und ein kurzzeitig hoher Tem-

peraturgradient erreichen. Da im Einsatz jedoch immer Temperaturgradienten auftreten, lassen sich viele Schädigungsmechanismen in isothermen Versuchen nicht reproduzieren. Um eine realitätsnahe Belastung der Schicht zu erreichen werden daher sogenannte Burner-Rig-Tests durchgeführt.

In einem Burner-Rig-Test wird die Schichtoberfläche einem Heißgasstrom ausgesetzt und gleichzeitig die Rückseite des beschichteten Substrats gekühlt. Die Kühlung erfolgt meist mit Druckluft, das Heißgas wird durch Verbrennung von Kerosin oder Brenngasen erzeugt. Durch den Heißgasstrom lassen sich so auch Oxidation und Heißgaskorrosion sowie Erosion der Schichten abbilden. Typische Burner-Rig-Tests [154] können binnen weniger Sekunden Oberflächentemperaturen von 1500 °C oder mehr erzeugen. An einem Teststand am Forschungszentrum Jülich beispielsweise können so Temperaturgradienten von bis zu 1 K/ μm erreicht werden [152], was, je nach Wärmeleitfähigkeit der Schicht, einer Wärmestromdichte in der Größenordnung 0,1 MW/m² bis 1 MW/m² entspricht. Dies entspricht zwar den zu erwartenden Lasten in Gasturbinen, ist aber für die realitätsnahe Prüfung von Raketentriebwerken mit weitaus höheren Wandwärmeströmen (siehe Kapitel 2.1.1.3) nur bedingt aussagekräftig.

Um Wärmedämmschichten für Raketentriebwerke realitätsnah zu testen, müssen höhere Wärmeströme erzielt werden. Da die Druckluftkühlung bei klassischen Burner-Rig-Tests hierfür nicht ausreicht, muss das Substrat mindestens mit Wasser gekühlt werden. Am Kendysh Research Center in Moskau wurde beispielsweise eine Hochdruckwasserkühlung mit Drücken von 20 bar bis 40 bar aufgebaut. Um die hohe Leistung bereitzustellen, wird ein Plasmastrahl eines Hochleis-

tungsplasmatröns zum Heizen der Schichtoberfläche verwendet. So können Wärmestromdichten von bis zu 26 MW/m^2 erreicht werden [55].

Eine andere Möglichkeit, hohe Wärmeströme und Temperaturgradienten zu erzielen, ist die Bestrahlung der Probenoberfläche mit einem Hochleistungslaser. Dabei wird der Laser-spot entweder mäander- oder spiralförmig über die Probenoberfläche geführt [94] oder mit einer speziellen Optik zu einem größeren Fokuspunkt divergent aufgeweitet [23, 50, 51, 85, 86, 116]. Durch Leistungen im Kilowattbereich können hohe Aufheizraten realisiert werden, wodurch zum einen eine Thermoschockbeanspruchung erreicht werden kann und zum anderen bei kurzen Versuchszeiten auch ohne rückseitige Kühlung ein hoher Temperaturgradient in der Probe herrscht [23, 94, 116]. Bei diesen Versuchsanordnungen ohne rückseitige Kühlung wird in der Literatur von Wärmestromdichten während der Aufheizphase in der Größenordnung von 2 MW/m^2 berichtet [23, 116]. Bei rückseitiger Kühlung, wie beispielsweise am DLR in Lampoldshausen mit kryogenem Stickstoff, werden im stationären Zustand Wärmestromdichten von bis zu $8,5 \text{ MW/m}^2$ (Messung [50]) bzw. $22,5 \text{ MW/m}^2$ (Simulation [51]) erreicht.

Im Rahmen des Forschungsprojekts SFB TRR40 wird derzeit ein Prüfstand mit einer Miniaturraketenbrennkammer aufgebaut, in dem auch beschichtete Testpaneele untersucht werden können. Durch die rückseitige Kühlung mit überkritischem Stickstoff bei 70 bar soll ein hoher Temperaturgradient erreicht werden. Für die finale Version des Experiments wird ein Wärmestrom von bis zu 14 MW/m^2 bei einem Brennkammerdruck von 40 bar angestrebt [20].

Die wahrscheinlich höchsten Wärmeströme, denen Wärmedämmschichten zu Testzwecken ausgesetzt waren, wurden mit $48,4 \text{ MW/m}^2$ im RD-180 Triebwerk erreicht (siehe Kapitel 2.3.3). Da Prüfstandsexperimente mit kompletten Raketenriebwerken jedoch extrem teuer und aufwändig sind⁶, können derartige Tests nur zur finalen Qualifizierung von fertig entwickelten Schichtsystemen genutzt werden.

2.3.2 Schädigungsmechanismen

Durch die hohen Belastungen im Einsatz und in den oben beschriebenen Tests wird eine große Bandbreite an Schichtschädigungen beobachtet. Dabei kommt es meist zu einem komplexen Zusammenspiel unterschiedlicher Schädigungsmechanismen, die schließlich zum Versagen führen. Die wesentlichen Schädigungsmechanismen werden im Folgenden kurz vorgestellt, um die in dieser Arbeit beobachteten Schichtschädigungen besser beurteilen zu können. Obwohl in der vorliegenden Arbeit metallische Schichtsysteme untersucht wurden, liegt der Fokus zunächst auf „klassischen“ keramischen Wärmedämmschichten (z.B. YSZO) mit MCrAlY Haftvermittlerschicht, da deren Versagen in der Literatur umfangreich untersucht wurde, wohingegen die Schädigungsmechanismen von metallischen Wärmedämmschichten in Raketentriebwerken bisher nicht detailliert aufgeklärt wurden. Das Versagen keramischer Wärmedämmschichten beruht zwar hauptsächlich auf dem Wachstum der TGO-Schicht (siehe unten), welches für metallische Schichtsysteme irrelevant ist, jedoch können

⁶Ein Testlauf eines Vulcain 2-Triebwerkes kostet ca. 1 M€. Um die Ermüdung zu untersuchen, wären mehrere Tests notwendig[51].

die Modelle zum Risswachstum aufgrund thermischer Spannungen entlang der TGO-Schicht auch auf die metallischen Schichtsysteme in dieser Arbeit übertragen werden.

Wärmedämmschichten sind meist einer korrosiven, oxidierenden und abrasiven Umgebung ausgesetzt. Bei keramischen Wärmedämmschichten spielen Oxidation und Korrosion keine Rolle, die Haftvermittlerschicht jedoch bildet mit der Zeit eine Oxidschicht (TGO) an der Grenzfläche zur sauerstoffdurchlässigen Wärmedämmschicht. Diese TGO-Schicht sorgt auf der einen Seite für eine verbesserte Haftung der keramischen Wärmedämmschicht, auf der anderen Seite entstehen durch das Wachstum dieser Schicht Spannungen an der Grenzfläche. Bei zyklischer Belastung, wie beispielsweise in Flugtriebwerken, entstehen beim Abkühlen und Aufheizen durch Kriechrelaxation und thermische Differenzdehnungen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten (siehe Abbildung 2.8) zusätzliche thermische Spannungen im Rauheitsprofil ⁷ dieser Grenzfläche. Ein komplexes Zusammenspiel von Oxidwachstum, thermischer Spannung und Mikrorissen kann schließlich zu Delaminationsrissen und somit einer Schwächung der Grenzfläche führen [12, 31, 47, 98, 121, 125, 136]. Kleine Delaminationsrisse können bei zyklischer Belastung zusammenwachsen, so dass die Adhäsion der Wärmedämmschicht nur noch durch feine Ligamente gegeben sein kann [31].

Ein weiterer wesentlicher Schädigungsmechanismus in Wärmedämmschichten beruht auf horizontalen Spannungen in der Schicht [11, 23, 69, 98, 116, 152], die im Druckbereich zu einem Aufbeulen (sog. Buckling) oder Abplatzen, und im

⁷Auch bei ehemals glatten Grenzflächen kann mit der Zeit eine Grenzflächenrauigkeit entstehen, siehe auch Ratcheting in [31]

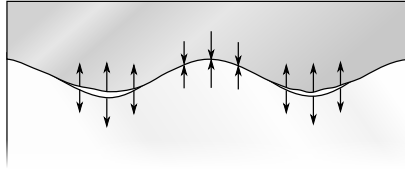


Abbildung 2.8: Mikrorissbildung beim Aufheizen an der Grenzfläche Schicht (oben)/Substrat (unten) aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten α . Im gezeigten Beispiel ist $\alpha_{\text{Schicht}} < \alpha_{\text{Substrat}}$.

Zugbereich zur Bildung von vertikalen Rissen führen können; sowohl im Zug- als auch im Druckbereich können sich zudem an den Kanten Mode-II Delaminationsrisse bilden (siehe Abbildung 2.9). Die horizontalen Spannungen entstehen meist durch thermische Differenzdehnung aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten, durch Temperaturgradienten oder durch lokale Hot-Spots infolge von Fehlstellen in der Schicht.

Druckspannungen bei hohen Temperaturen können durch Kriechen⁸ oder Sintervorgänge relaxieren, so dass es beim Abkühlen zu einer Zugbelastung kommt [11, 23, 98, 116, 152]. Aufgrund der relativ geringen Zugfestigkeit von keramischen Wärmedämmschichten (z.B. 75 MPa bei APS Zirkonoxid [116]) entsteht so ein feines Netzwerk aus Segmentierungsrisse in der Wärmedämmschicht. Segmentierungsrisse schwächen zwar die Struktur und können zum Eindringen

⁸Thermisch gespritzte Keramikschichten kriechen z.B. durch Übereinandergleiten der Splats [152].

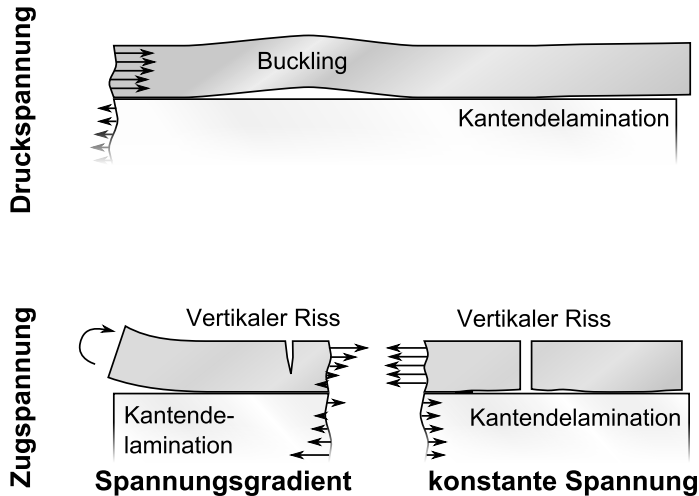


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Schädigung aufgrund horizontaler Spannungen. Oben: Druckspannung, z.B. durch Temperaturgradienten oder unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten. Unten: Zugspannung, z.B. aufgrund plastischer Verformung bei hohen Temperaturgradienten und anschließender Abkühlung (links) oder unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat (rechts).

von Heißgas führen [101], werden aber teilweise auch gezielt provoziert, um die Struktur zu entlasten: Durch die Segmentierungsrisse entsteht eine dehnungstolerante kolumnare Mikrostruktur ähnlich wie bei Elektronenstrahl-PVD- oder gasflussgesputterten Schichten [120]).

In der vorliegenden Arbeit ist insbesondere das Buckling unter horizontalen Druckspannungen relevant, weshalb dieser Mechanismus im Folgenden näher betrachtet werden soll. Die treibende Kraft beim Buckling der Schicht ist die elastisch gespeicherte Energie im Schichtsystem. Bei gegebener elastisch gespeicherter Energie gibt es eine kritische Fläche, auf der die Grenzfläche Schicht/Substrat versagen muss (Beispielsweise durch Delaminationsrisse oder andere Fehlstellen [31]), um ein Aufbeulen zu ermöglichen. Diese kritische Fläche wird im Folgenden als kreisförmig angenommen, so dass eine kritische Länge l_c gleich dem Durchmesser der Fläche definiert werden kann. Nimmt man vereinfachend eine homogene Spannungsverteilung über die Schichtdicke an, lässt sich diese kritische Länge bei gegebener Spannung σ , dem E-Modul und Querkontraktionszahl der Schicht E und ν , sowie der Schichtdicke d wie folgt berechnen (sofern nur Spannungen parallel zur Schichtoberfläche auftreten und Spannungen und Schichteigenschaften in dieser Ebene isotrop sind) [69]:

$$\frac{l_c}{d} = 2,21 \sqrt{\frac{E}{(1 - \nu^2) \cdot \sigma}} \quad (2.12)$$

Abbildung 2.10 zeigt beispielsweise die kritische Risslänge l_c für eine metallische Ni-Basis-Schicht, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde (Kapitel 4.1), mit verschiedenen Schichtdicken d . Diese beträgt auch bei höheren Span-

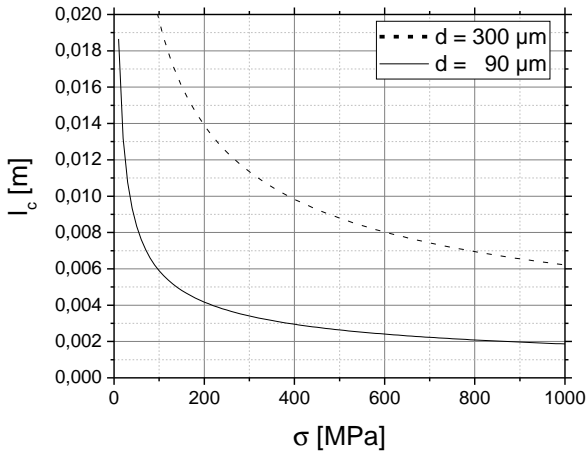


Abbildung 2.10: Kritische Risslänge und Spannung, bei denen das Buckling-Kriterium in einer metallischen Schicht (Rene80, siehe Kapitel 4.1) erfüllt ist, für verschiedene Schichtdicken d . Berechnet nach Gleichung 2.12.

nungen für $d = 90 \mu\text{m}$ noch etwa 2 mm und entspricht damit etwa, genau wie bei Keramiksichten[69], $l_c \approx 20 \cdot d$. Unterhalb dieser kritischen Risslänge wäre die Energiefreisetzungsrate bei Rissfortschritt durch Buckling negativ, Rissfortschritt also nicht möglich. Diese Abschätzung gilt jedoch für ideale, plane Schichtgrenzflächen. Untersuchungen von Hutchinson et al. [69] zeigen, dass in realen Schichtsystemen mit Unebenheiten oder Inhomogenitäten an der Substrat/Schicht-Grenzfläche auch kleinere Fehlstellen oder Anrisse mit $l < l_c$ zu einer hinreichend großen Erhöhung der Energiefreisetzungs-

rate führen, so dass die Risse, getrieben durch das Beulen der Schicht, auf die kritische Länge l_c anwachsen.

Als weitere Schädigung aufgrund von horizontalen Spannungen ist noch die Delaminationsrissbildung aufgrund von Biegemomenten zu nennen (Abbildung 2.9 links unten). Wenn in der Umgebung von vertikalen Rissen oder an Kanten im oberen Bereich der Schicht eine Zugspannung herrscht und im unteren Bereich eine Druckspannung, wirkt ein Biegemoment auf die Schicht. Dieses Biegemoment kann zusätzlich zu Delaminationsrissen führen [30, 66].

2.3.2.1 Diffusion und Kirkendall-Effekt

Insbesondere bei metallischen Schichten, wie MCrAlY-Haftvermittlern in „klassischen“ Wärmedämmschichten, oder dem in dieser Arbeit untersuchten Schichtsystem für Raketentriebwerke, spielen Diffusionseffekte eine wichtige Rolle bei der Schichtschädigung. Auf der einen Seite kann die Adhäsion der Schichten zwar durch Diffusion verbessert werden, auf der anderen Seite jedoch können sich durch Diffusion unerwünschte Sprödphasen oder Poren bilden. Um die Ergebnisse der Diffusionsversuche in dieser Arbeit besser deuten zu können, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über wesentliche Aspekte von Diffusion und Porenbildung gegeben werden. Für eine ausführliche Betrachtung von Diffusionsprozessen und Herleitung der mathematischen Zusammenhänge sei auf [57, 137] verwiesen.

Durch thermische Anregung bewegen sich Atome in einem Kristallgitter bei einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunkts regellos hin- und her. Gelegentlich erreicht ein Atom dabei eine kritische Aktivierungsenergie, die es ihm er-

möglichst, durch Diffusion seine Position im Gitter zu ändern. Diese Positionsänderung kann auf verschiedene Arten erfolgen: Der Mechanismus mit der geringsten Aktivierungsenergie und damit der wahrscheinlichste ist die Leerstellendiffusion. Unwahrscheinlicher, da mit höheren Aktivierungsenergien verbunden, sind Platzwechselforgänge mit anderen Atomen oder Zwischengitterdiffusion [57].

Ohne eine äußere Triebkraft ist die Diffusion statistisch gleichmäßig und die Summen der Diffusionsströme in ein Volumenelement sind gleich null. Erst wenn eine Triebkraft anliegt, beispielsweise ein Konzentrationsgradient, verschiebt sich die Summe der Diffusionsströme in Richtung dieser Kraft. Die Nettoanzahl der Teilchen, die aufgrund dieses Gradienten pro Zeiteinheit durch ein Flächenelement fließen, die sogenannte Teilchen- oder Diffusionsstromdichte j_D , ist nach dem 1. Fickschen Gesetz [137] proportional zum Gradienten der Konzentration c , $\frac{dc}{dx}$:

$$j_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.13)$$

Der Faktor D ist die Diffusionskonstante. Diese ist über einen Boltzmann-Faktor temperaturabhängig, mit der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T , dem Vorfaktor D_0 und der Aktivierungsenergie ΔH ⁹ [57]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (2.14)$$

⁹In gängigen Tabellenwerken findet man auch die Aktivierungsenergie pro Mol Q . Bei der Berechnung von D ist in dem Fall im Boltzmann-Faktor die universelle Gaskonstante R zu berücksichtigen: $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$.

Sowohl D_0 als auch ΔH können von der Konzentration abhängig sein, weshalb für die Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Mehrstoffsystemen der sogenannte chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}(c)$ eingeführt wird. Ein Beispiel für die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zeigt Abbildung 2.11: Hier sind die Diffusionskoeffizienten von Nickel und Kupfer im binären Zweistoffsystem Nickel/Kupfer abhängig von der Kupferkonzentration aufgetragen. Das gezeigte Diagramm impliziert zunächst, dass in einem Konzentrationsprofil zwischen Kupfer und Nickel an einer beliebigen Stelle x mit Konzentration $c_{Cu}(x)$ der Betrag des Teilchenstroms (Gleichung 2.13) von Kupfer größer als der von Nickel ist (da für die Konzentrationsgradienten gilt: $\frac{\delta c_{Ni}}{\delta x} = -\frac{\delta c_{Cu}}{\delta x}$). Allerdings reicht in realen Systemen die alleinige Betrachtung des Konzentrationsgradienten nicht aus, stattdessen muss der Gradient des chemischen Potentials berücksichtigt werden. Das chemische Potential hängt neben Druck, Temperatur und Konzentration auch vom sogenannten Aktivitätskoeffizienten der betrachteten Komponente ab. Die Beschreibung der Diffusion in einem Konzentrationsgefälle ist daher nicht trivial [57] und lässt sich oft nur über Simulationen bestimmen [11, 25].

Wenn an einem Punkt x in einem Konzentrationsprofil der Teilchenstrom einer Komponente größer als der der anderen Komponente ist, kommt es zu einem Materialfluss bezogen auf den Punkt x . Dieses Phänomen wird auch als „Kirkendall-Effekt“ bezeichnet und tritt bei allen Materialkombinationen mit stark unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten auf [141]. Da Diffusion in Metallen überwiegend über den Leerstellenmechanismus abläuft, bleiben im Volumen der schneller diffundierenden Komponente Leerstellen zurück. Bei einer Über-

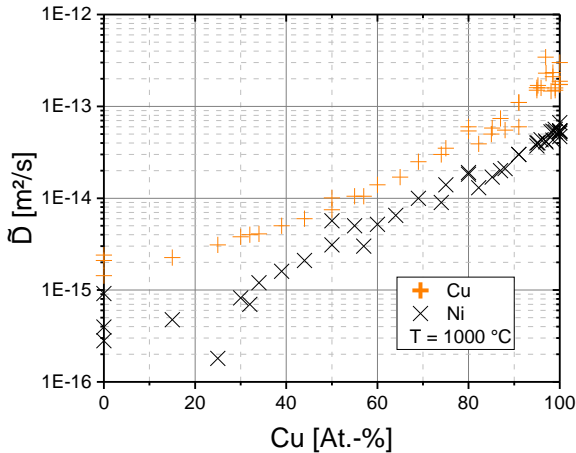


Abbildung 2.11: Chemische Diffusionskoeffizienten von Kupfer und Nickel in Kupfer/Nickellegierungen, zusammengetragen aus [9, 25, 63, 64, 70, 91].

sättigung an Leerstellen können diese in Form von Poren kondensieren [57, 137, 138].

Der Kirkendall-Effekt ist insbesondere bei metallischen Schichten problematisch, da es aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche Substrat/Schicht zu hohen Konzentrations- und Aktivitätsgradienten und damit hohen Diffusionsgeschwindigkeiten kommen kann. In dieser Arbeit ist insbesondere die Diffusion zwischen der Haftvermittlerschicht, die im Wesentlichen aus Nickel besteht, und dem Kupfersubstrat von Bedeutung. Das Diffusionsverhalten dieses Kupfer/ Nickel-Systems wurde in der Vergangenheit bereits intensiv untersucht [22, 25, 59, 63, 64,

70, 91, 159]. Wang et al. [159] beispielsweise untersuchten das Diffusionsverhalten zwischen einer Nickelschicht auf einem Kupfersubstrat, wobei nach längeren Haltezeiten Poren an der Grenzfläche Substrat/Schicht beobachtet wurden, was auf die schnellere Diffusion von Kupfer im Gegensatz zu Nickel zurückgeführt wurde. Auch im Rahmen der Schichtentwicklung für Raketentriebwerke wurde bei einer NiCrAlY-Schicht auf einer Kupferlegierung nach einer Wärmebehandlung von nur 30 min bei 950 °C eine Porenbildung an der Grenzfläche beobachtet [93]. Die Ursache für diese Poren wurde nicht weiter diskutiert, kann jedoch auch auf den Kirkendall-Effekt aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Kupfer und Nickel zurückgeführt werden. Aber auch in klassischen Wärmedämmschichtsystemen auf Nickelbasissubstraten muss der Kirkendall-Effekt berücksichtigt werden: Simulationen von Beck et al. [11] beispielsweise zeigen, dass die Diffusion von Aluminium aus dem Haftvermittler in das Substrat vergleichsweise schnell abläuft, wohingegen die Diffusion von allen anderen Elementen vernachlässigbar langsam ist, was bei hohen Temperaturen oder langen Standzeiten die Bildung von Poren zur Folge haben kann. Weiterhin wurde beobachtet, dass nicht die Aluminiumkonzentration, sondern vielmehr der Aktivitätskoeffizient für die schnelle Diffusion verantwortlich ist.

2.3.3 Wärmedämmschichten in Raketentriebwerken

Auch wenn Wärmedämmschichten bereits erfolgreich in Flugtriebwerken und Gasturbinen eingesetzt werden, fanden sie in Raketenbrennkammern bisher nur testweise Anwendung.

Schon bei den ersten Versuchen, ein Flüssigkeitsraketen-triebwerk zu betreiben, wurde auf die Notwendigkeit einer Schutzschicht für eine Ethanol/Sauerstoff-Brennkammer hingewiesen. Wernher von Braun [157] brachte schon 1934 eine wenige Hundertstel Millimeter dicke Eloxalschicht auf die Innenseite der verwendeten Aluminiumbrennkammer auf. Diese schützte die Brennkammer nachweislich vor korrosiven und abrasiven Angriffen der Verbrennungsprodukte. Erreicht wird dies durch die chemische Beständigkeit, den hohen Schmelzpunkt ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) und die hohe Härte der Schicht.

Schutzschichten für Kupferbrennkammern in kryogenen Raketentriebwerken wurden 1978 im NASA Lewis Research Center untersucht. Im Fokus stand dabei die Reduzierung der Oberflächentemperatur der Kupferbrennkammer des Space-Shuttle Main Engine (SSME). Hier wurden Zirkonoxid als Top-Coat und Nickel-Chrom als Bond-Coat untersucht. Lichtbogenplasmagespritzte Schichten zeigten zunächst eine starke Erosion der Schichten in zylindrischen Testbrennkammern [107]. Spätere Versuche mit flammgespritzten Schichten [108] zeigten jedoch eine signifikante Verlängerung der Lebensdauer der Miniaturbrennkammern. Allerdings wird erwähnt, dass die Schichten für zukünftige Anwendungen dünner sein müssen, damit die Maximaltemperatur der Schicht nicht zu hoch wird.

Am NASA Glenn Research Center (GRC) wurden seit 1998 Beschichtungen für die Kupferbrennkammer des „Third Generation Reusable Launch Vehicle“ entwickelt. Dazu gehörten zunächst NiCrAlY- und NiAl-Deckschichten auf einer Haftvermittlerschicht aus reinem Kupfer [52]. Insbesondere NiAl-Schichten erwiesen sich aufgrund ihrer hohen Schmelz-

temperatur, hoher Wärmeleitfähigkeit und guter Oxidationsbeständigkeit als vielversprechend. In zyklischen Tests mit einer Propan/Sauerstoffflamme bei 600 °C Oberflächentemperatur und luftgekühlter Rückseite zeigten die Schichten auch bei einer akkumulierten Testdauer von 500 h kein Versagen [113]. Die Schichten wurden mit Niederdruckplasma und Vakuumplasma hergestellt und anschließend heiß isostatisch gepresst. In weiteren Untersuchungen am GRC wurden Kupfer/Chrom Deckschichten unter anderem auf NiCrAlY Haftvermittlerschichten entwickelt [61], die hinsichtlich Oxidationsschutz und Reduzierung des Doghouse-Effektes vielversprechende Ergebnisse zeigten. Zyklische isotherme Oxidationsversuche mit einlagigen, kaltgespritzten NiCrAlY- und Cu/Cr-Schichten ohne Haftvermittlerschicht zeigten eine gute Oxidationsbeständigkeit [93, 97]. Bei der Cu/Cr-Schicht kam es jedoch auf eine feine Verteilung der Chrompartikel an, um eine deckende Chromoxidschicht zu gewährleisten, weshalb eine Cu/Cr-Vorlegierung für den Beschichtungsprozess verwendet wurde [97]. Bei der NiCrAlY-Schicht wurde starke Porenbildung an der Grenzfläche zum Kupfersubstrat beobachtet, weshalb in weiteren Untersuchungen eine CuCrAl-Haftvermittlerschicht verwendet wurde [93], die Cu/Cr-Schichten hingegen zeigten eine gute Kompatibilität mit dem Kupfersubstrat [93]. Später wurde von Raj et al. [111, 112] eine kaltgespritzte Cu/Cr/Al-Schicht untersucht, die in zyklischen Oxidationstests sehr effektiven Oxidationsschutz gewährleistet. Die hier aufgeführten Schichten auf Cu/Cr-Basis wurden in der vorliegenden Literatur jedoch nur isotherm getestet, weshalb keine Aussagen über eine mechani-

sche Integrität unter thermischem Gradienten getroffen werden können.

Des Weiteren wurde von der NASA das Konzept eines gradierten Aufbaus der Brennkammerwand, beginnend mit GRCop-84 auf der Kühlkanalseite mit steigendem NiCrAlY-Anteil in Richtung Heißgas, getestet. Die Brennkammerwand eines subskaligen Triebwerks wurde hier additiv mittels VPS hergestellt. Wie sich dieses Konzept im Test verhält, geht aus der zugehörigen Literaturquelle jedoch nicht hervor[67]. Bei größeren Triebwerken wie dem SSME ist diese Methode aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung bei der Herstellung und daraus folgender Rissbildung jedoch nicht durchführbar [105].

In Europa wurden ab 1996 im Rahmen des Nationalen Technologieprogramms Kryogene Raketenantriebe TEKAN ebenfalls Wärmedämmschichten für kryogene Wasserstoff/Sauerstofftriebwerke untersucht [73]. Es wurden Zirkonoxid- und Ni/Cr-Schichten in einer mit gasförmigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff betriebenen Miniaturbrennkammer mit Kupferliner bei einem Druck von 100 bar getestet. Nach 5 bis 7 Zyklen erwiesen sich galvanische Nickel/Chrom-Schichten und Zirkonoxidschichten, welche mit APS und Laserstrahlverdampfen hergestellt wurden, als vielversprechend [71, 72].

Ab 1999 wurde im Rahmen einer Kooperation zwischen dem DLR in Köln und dem DLR in Lampoldshausen der Einsatz von EB-PVD-Schichten für Raketentriebwerke untersucht [58]. Zum Einsatz kamen teilstabilisiertes Zirkonoxid als Top-Coat auf einem metallischen Bond-Coat. Diese Schichten wurden auf Kupferliner aufgebracht, die mittels flüssigem Wasserstoff gekühlt wurden, und im Wasserstoff/Sauerstoff-

Brennkammerprüfstand bei bis zu 110 bar getestet. In den Experimenten konnte keine Schädigung der Schichten beobachtet werden [48, 134].

Im Rahmen des DFG-Projektes „functionally graded materials“ wurden ebenfalls Wärmedämmschichten für Kupferliner in Raketentriebwerken entwickelt [133]. Funktionell gradierte Zirkonoxidschichten mit Bereichen unterschiedlicher Schichtstruktur (kolumnares und amorphes ZrO_2) wurden mittels Laserstrahlverdampfen auf metallische Haftvermittlerschichten aufgebracht. Diese versagten jedoch im Brennkammertest durch Delaminationen innerhalb der gradierten Zirkonoxidschicht und teilweise Erosion.

In Russland wurden Ende der 1990er Jahre von NPO Energomash Schutzschichten für regenerativ gekühlte Flüssigkeitsrakentriebwerke mit Brennkammerwänden aus Kupfer oder Kupferlegierungen entwickelt. Primär wurden diese für Kerosin/Sauerstofftriebwerke entwickelt, eignen sich jedoch auch für Wasserstoff/Sauerstofftriebwerke. Das entwickelte Schichtsystem besteht aus einer Haftvermittlerschicht aus Nickel und einer Deckschicht aus Chrom und wurde bereits im RD-180 Triebwerk mit einer Wärmestromdichte von 48.4 MW/m^2 und Wandtemperaturen von 1151 K auf der Brennkammerwand aus Bronze getestet. Nach 21 Testzyklen wies die Brennkammerwand keine sichtbaren Beschädigungen wie geometrische Veränderungen oder Risse auf, jedoch fanden sich in der Chrom-Deckschicht vertikale Risse, die mit jedem Zyklus in Richtung der Nickel-Haftvermittlerschicht fortschritten. Allerdings konnte beobachtet werden, dass sich die Rissfortschrittsrate stark verringert, wenn die Nickelschicht erreicht ist [36, 156].

Am Kendysh Research Centre in Moskau wurden verschiedene keramische Beschichtungen wie ZrO_2 , TiN oder AlN auf Kupfersubstraten mit verschiedenen Haftvermittlern getestet. Bei Wärmestromdichten von bis zu 26 MW/m^2 im plasmagetriebenen Burner Rig Test wurde dabei meist ein Abplatzen der Schichten beobachtet [55].

Im Rahmen des DFG-Projektes SFB TRR40 wurde von Schloesser et al. [46, 125–131] ein Wärmedämmschichtsystem mit NiCrAlY-Haftvermittler und Zirkonoxid-Wärmedämmschicht für den Einsatz in Raketenbrennkammern untersucht. Beide Schichten wurden mittels atmosphärischem Plasmaspritzen appliziert. In isothermen Zyklerversuchen zeigten die Schichten einen guten Schutz des Substrates, auch wenn eine leichte Oxidation des Kupfersubstrates entlang der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht beobachtet wurde. Dies wird mit Sauerstoffdiffusion bedingt durch die hohe Porosität der APS-Schicht sowie Oxidation der Oberfläche während des Beschichtungsprozesses erklärt. Dennoch zeigten die Schichten eine gute Adhäsion. Laserzyklerversuche mit einem thermischen Gradienten führten jedoch zu einem großflächigen Versagen durch Delamination an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler. Simulationen zeigten, dass dieses Versagen im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kupfersubstrat und Haftvermittler hervorgerufen wird.

Die Wärmedämmschicht bei Schloesser et al. zeigte abgesehen von Segmentierungsrissen keine signifikante Schädigung, Simulationen zeigten jedoch, dass die Temperatur der keramischen Wärmedämmschichten im Raketentriebwerk aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit

ihre maximale Einsatztemperatur von ca. 1200 °C [18] übersteigen würden [81, 125]. Vermeiden ließe sich dies mit einer geringeren Schichtdicke von etwa 20 µm, was jedoch mit thermischen Spritzprozessen nicht möglich ist. Stattdessen wird ein Beschichtungsmaterial mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit vorgeschlagen, zum Beispiel Metalle. Simulationen von Kowollik et al. [81] haben gezeigt, dass komplett metallische Schichten die maximale Temperatur des Kupfersubstrats ausreichend absenken würden, und die Oberflächentemperatur der Schicht ihre maximale Einsatztemperatur dennoch nicht übersteigt.

Wesentliche Erkenntnisse: Die bisherigen Arbeiten mit Wärmedämmschichten zeigen bereits vielversprechende Konzepte, jedoch wird auch deutlich, dass extreme Testbedingungen notwendig sind, um eine realitätsnahe Schichtschädigung zu provozieren. Es werden verschiedene Schädigungsarten beobachtet, eine präzise Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen findet sich jedoch nur ansatzweise in der Literatur. Die wesentlichen Erkenntnisse, die für die Schichtentwicklung in dieser Arbeit relevant sind, werden im Folgenden zusammengefasst:

- Kaum signifikante Schädigung in isothermen Tests
- Kritische Testbedingungen: thermische Gradienten oder Thermoschock
- Schädigung aufgrund thermischer Gradienten: vertikale Risse und Abplatzen

- Schädigung aufgrund Inkompatibilität Substrat/Schicht: Delaminationsrisse, Porenbildung
- Sehr geringe maximale Schichtdicke bei Keramiken aufgrund geringer Wärmeleitfähigkeit
- Hohe Temperaturgradienten aufgrund geringer Wärmeleitfähigkeit und somit extreme thermomechanische Belastungen in Keramiksicht
- Oxidation spielt aufgrund geringer Standzeiten eine untergeordnete Rolle

2.3.4 Thermisches Spritzen

Beim thermischen Spritzen werden auf- oder angeschmolzene Werkstoffpartikel mit hoher Geschwindigkeit auf die zu beschichtende Bauteiloberfläche aufgebracht. Die verschiedenen thermischen Spritzprozesse werden nach der Art der Wärmebringung unterschieden in:

- Lichtbogenspritzen
- Plasmaspritzen (Atmosphärisch (APS) / Vakuum (VPS))
- konventionelles Flamspritzen
- Hochgeschwindigkeitsflamspritzen (HVOF)

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich mit hochgeschwindigkeitsflamspritzen (HVOF) gearbeitet, weshalb dieser Prozess im Folgenden kurz erläutert wird. Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) wurde in den Untersuchungen

von Schloesser [125] verwendet (siehe Abschnitt 2.3.3), die eine wesentliche Grundlage der vorliegenden Arbeit darstellen. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wird auch dieser Beschichtungsprozess vorgestellt.

2.3.4.1 APS

Der Wärmeeintrag beim atmosphärischen Plasmaspritzen geschieht durch Plasmagas mit Temperaturen von bis zu 14000 K. Dabei strömt ein Gas oder Gasgemisch, üblicherweise Argon, Helium, Wasserstoff oder Stickstoff, zwischen Anode und Kathode des Plasmabrenners (siehe Abbildung 2.12) hindurch und wird mittels hochfrequenter gepulster Spannung ionisiert. In den so entstandenen Plasmastrahl (rechts in Abbildung

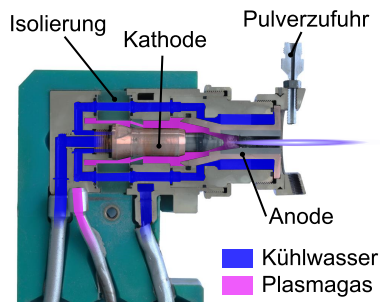


Abbildung 2.12: F4-Brenner der Firma Plasmatechnik für atmosphärisches Plasmaspritzen

2.12) wird der Werkstoff zugeführt, dies geschieht meistens in Form von Pulver, welches über einen Trägergasstrom in den Plasmastrahl geblasen wird. Dort werden die Pulverpartikel

aufgeschmolzen und auf bis zu 450 m/s [4] in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt [101].

Durch die hohen Gastemperaturen eignet sich dieses Verfahren hauptsächlich für hochschmelzende Werkstoffe wie zum Beispiel Keramiken.

2.3.4.2 HVOF

Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) wird ein Brenngas oder Flüssigbrennstoff in einer Brennkammer verbrannt und durch Expansion in einer Düse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt (Abbildung 2.13). Auch hier kann

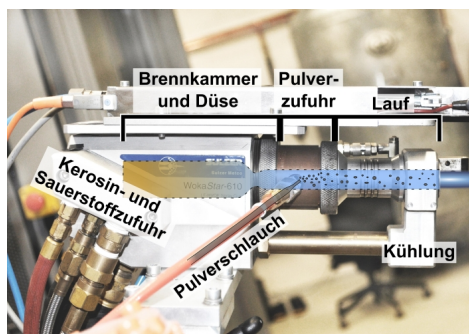


Abbildung 2.13: WokaStar-610 der Firma Sulzer Metco für Hochgeschwindigkeitsflammspritzen.

der Beschichtungswerkstoff zum Beispiel in Pulverform zugeführt werden, was üblicherweise schon im Brenner passiert. Die Vorteile dieses Verfahrens im Gegensatz zum APS sind die hohen Partikelgeschwindigkeiten von bis zu 700 m/s [4]. Dadurch kommt es zum Einen zu einer kurzen Verweilzeit der

Teilchen in der Flamme und daher zu wenig Oxidation (Oxidanteil in der Schicht unter 1 %). Zum Anderen kann durch die hohe kinetische Energie der Teilchen eine relativ dichte Schichtstruktur mit Porositäten unter 1 % erreicht werden [16, 27].

Die Eigenschaften der mittels HVOF hergestellten Schichten sind im Wesentlichen von der Partikeltemperatur und der kinetischen Energie abhängig. Beide lassen sich durch Flammtemperatur, Ausströmgeschwindigkeit des Heißgases und Flugzeit der Partikel beeinflussen.

Die Ausströmgeschwindigkeit hängt im Wesentlichen vom Brennkammerdruck ab. Dieser kann bei einigen Beschichtungsanlagen direkt über die Massenströme von Brenngas und Oxidator geregelt werden, bei anderen Anlagen, wie beispielsweise der in dieser Arbeit verwendeten, werden die Massenströme der Komponenten geregelt, woraus entsprechende variable Brennkammerdrücke resultieren. Typische Brennkammerdrücke liegen in der Größenordnung von 3 bar bis 10 bar [101].

Die Flammtemperatur lässt sich ebenfalls durch den Brennkammerdruck sowie das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator beeinflussen. Um letzteres zu beschreiben, kann ein Stöchiometriefaktor verwendet werden, der dem Verhältnis des eingestellten Brennstoff/Oxidator-Verhältnisses und des Brennstoff-Oxidator-Verhältnisses bei stöchiometrischer Verbrennung entspricht. Der Stöchiometriefaktor ist 1 bei stöchiometrischer Verbrennung, größer als 1 bei brennstoffreicher und kleiner als 1 bei sauerstoffreicher Verbrennung [101].

Die Flugzeit der Partikel hängt (bei gleichem Beschichtungsmaterial), neben der Ausströmgeschwindigkeit, vom

Abstand der Düse zum Werkstück (Arbeitsabstand) ab. Bei kurzem Arbeitsabstand sind die Partikel aufgrund der geringen Verweilzeit in der Flamme zwar kälter und langsamer, sind allerdings auch weniger oxidiert. Mit längeren Flugzeiten steigt zunächst die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit, ab einer bestimmten Flugzeit nimmt die Flammtemperatur und -geschwindigkeit jedoch wieder ab, weshalb auch die Partikel abkühlen und langsamer werden [87].

Die optimalen Beschichtungsparameter sind stark von Schmelztemperatur, Wärmekapazität, Partikelgröße und Oxidationsbeständigkeit des Beschichtungswerkstoffs abhängig und können daher nur mit umfangreichen Parameterstudien bestimmt werden.

3

Verwendete Geräte und Messmethoden

3.1 Beschichtung

Die Schichten in dieser Arbeit wurden im Beschichtungszentrum am Institut für Werkstoffe (IfW) der TU Braunschweig hergestellt (Abbildung 3.1). Hier steht die Anlage „Multi Coat“ der Firma Oerlikon Metco (ehemals Sulzer Metco) zur Verfügung, die mit zwei APS-Brennern (F4 und TriplexPro-200) sowie einer HVOF-Flammspritzpistole (WOKA Star 610-S) ausgestattet ist. Für den APS-Prozess stehen Argon, Helium und Wasserstoff als Plasmagase zur Verfügung, der HVOF-Prozess wird mit Kerosin als Brennstoff und reinem Sauerstoff als Oxidator betrieben.

Die Zufuhr des Beschichtungswerkstoffs erfolgt in Pulverform über einen Stickstoff-Trägergasstrom. Dieser Trägergasstrom wird in einem Pulverförderer mit rotierender Dosierschiene mit dem Beschichtungswerkstoff beladen. Der Beschichtungsprozess kann mit bis zu drei Pulverförderern betrieben werden. So können in einem Arbeitsgang Haftvermittler- und



Abbildung 3.1: APS- und HVOF-Beschichtungszentrum des IfW

Wärmedämmschicht appliziert werden, ohne dass der Prozess unterbrochen werden und die Anlage umgerüstet werden muss. Außerdem kann während eines Beschichtungsvorgangs die Zusammensetzung von Mischschichten geändert werden, so dass auch gradierte Schichten hergestellt werden können.

Die Beschichtungsbrenner werden mit einem 6-Achsen ABB-Roboter geführt. Das zu beschichtende Bauteil wird dabei auf einem Drehtisch montiert, der sich zusätzlich um eine Achse drehen kann. So können auch komplizierte Bauteilgeometrien beschichtet werden (zur Einspannung der Proben siehe auch Kapitel 3.1.2).

3.1.1 Beschichtungswerkstoffe

Ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungswerkstoffe ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die Pulver des Herstellers Nanoval wurden als Sonderanfertigung mit dem sogenannten Nanoval-Verfahren [132] verdüst, die Pulver von Oerlikon Metco sind in der angegebenen Form kommerziell verfügbar. Alle Pulverpartikel besitzen eine für das Gasverdüsen typische sphärische Form, siehe Abbildung 3.2.

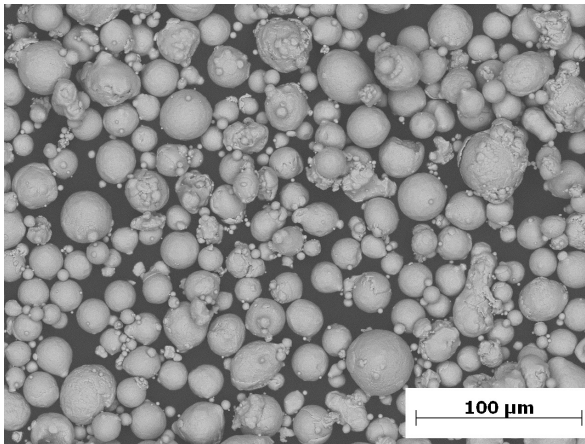


Abbildung 3.2: NiCuCrAl-Beschichtungspulver (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme)

3.1.2 Beschichtungsparameter

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden, sofern nicht anders angegeben, mit den Beschichtungsparametern

Bezeichnung	Hersteller	Zusammensetzung [Gew.-%]	Pulvergröße [µm]
CoRe	Nanoval	Co-Cr23-Re17-Si2	+20/-90
NiCrAlY	Oerlikon Metco (Amdry 510)	Ni-Cr22-Al10-Y1	+22/-44
NiCuCrAl	Nanoval	Ni-Cu30-Al6-Cr5	+20/-50
Rene80	Oerlikon Metco (Diamalloy 4004NS)	Ni-Cr14-Co9.5-Ti5-Mo4-W4-Al3	+11/-45

Tabelle 3.1: Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Schichtwerkstoffe

nach Tabelle 3.2 hergestellt. Die Parameter für die CoRe-Schicht wurden im Rahmen des Projektes „Bürgerndes Flugzeug“ [135] am IfW entwickelt. Die Parameter für die NiCrAlY-Schicht wurden im Rahmen der Abnahmeversuche der Beschichtungsanlage von der Firma Sulzer Metco zur Verfügung gestellt. Die Parameterentwicklung für Rene80 erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Kottke [79], die Parameterstudie zu NiCuCrAl im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht und findet sich in [45].

Proben mit planer Beschichtungsfläche wurden durch mäanderförmiges Überfahren der Oberfläche beschichtet. Die Überfahrgeschwindigkeit betrug dabei 300 mm/s. Um einen unregelmäßigen Schichtauftrag beim Richtungswechsel zu vermeiden, wurde die Bewegung ca. 100 mm über den Probenrand fortgeführt.

Proben mit rotationssymmetrischer Form wurden in den Spannbacken des Drehtisches fixiert. Bei einer Drehgeschwindigkeit des Tisches von 300 min^{-1} wurde der Beschichtungsbrenner mit 50 mm/s parallel zur Drehachse über die Probe geführt.

Material	CoRe	NiCrAlY	NiCuCrAl	Rene80
Kerosin [l/h]	17,5	17,5	16,2	18,0
Sauerstoff [slpm]	680	680	650	680
Stöchiometrie [—]	0,8	0,8	0,8	0,8
Brennkammer- druck [MPa]	5,4	5,4	5,0	5,5
Trägergas [slpm]	7,0	7,0	7,0	7,0
Dosierschiene [%]	17,1	19,6	19,0	22,5
Spritzabstand [mm]	300	320	400	300

Tabelle 3.2: Überblick über die Standardparameter für die Beschichtungen in dieser Arbeit für eine Schichtdicke von ca. 45 µm pro Durchgang bei mäanderförmigen Überfahrten mit 5 mm Abstand.

Zur Beschichtung von Rundproben siehe Seite 75.

3.2 Thermische (Zyklrier-)Versuche

Um die in dieser Arbeit entwickelten Schichten zu testen, wurden in Anlehnung an vorangegangene Untersuchungen von Schloesser [125] zwei Versuchstypen verwendet: Isotherme Auslagerungsversuche und Laserzyklrierexperimente.

3.2.1 Isotherme Auslagerungsversuche

Die isothermen Auslagerungsversuche dienten dazu, eine Schädigung über einen längeren Zeitraum¹ durch Effekte wie zum Beispiel Diffusion zu untersuchen.

Isotherme Auslagerungsversuche wurden in einem Strahlungssofen in der Ofenhalle des IfW bei konstanten Ofentemperaturen durchgeführt. Für die Schichtauswahl erfolgten die Versuche an Atmosphäre, um auch die Oxidationsbeständigkeit der Schichten zu vergleichen (Die Oxidation des Kupfers am unbeschichteten Probenrand wurde hier nicht berücksichtigt). Für die Untersuchung des Kirkendall-Effekts (Kapitel 5.4) wurde zudem ein Vakuumofen verwendet.

Die an Atmosphäre geglühten Proben wurden, sofern nicht anders angegeben, alle in Wasser (Raumtemperatur) abgeschreckt, um eine Thermoschockbeanspruchung beim Abkühlen zu erreichen. Die Glühzeiten betrugen 1 h bis 6 h, je nach Zweck der Versuche. Details zur Durchführung und Probenherstellung finden sich in [59, 79].

¹Der Begriff längerer Zeitraum bezieht sich hier auf den Einsatz in Raketentriebwerken. Nach Kapitel 2.1.1.3 beträgt die maximale Einsatzzeit ≈ 6 h

3.2.2 Laserzyklierversuche

Die wesentliche Belastung der Schichten im Raketentriebwerk ist der hohe Wärmestrom und damit verbunden ein hoher Temperaturgradient. Um diese Belastungen im Labormaßstab abzubilden, wurden Laserzyklierversuche durchgeführt. Dabei wurde im Wesentlichen die Konfiguration von Schloesser [125] verwendet, abgesehen von einigen Modifikationen hinsichtlich automatischer Wasserabkühlung (siehe unten) und Reglereinstellungen (siehe Anhang C).

Im Laserprüfstand wird die beschichtete Probenoberfläche mit einem 3,3 kW-Diodenlaser LDF 3.000-100 der Firma Laserline mit den Wellenlängen 980 nm und 1030 nm aufgeheizt. Eine rückseitige Kühlung der Proben wurde bisher nicht umgesetzt, da mit der verfügbaren Infrastruktur keine Wasserkühlung aufgebaut werden kann, die die erforderliche Leistung abführen kann. Eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff wäre möglich, wird im Rahmen des Forschungsprojektes SFB TRR40 jedoch für den Miniaturbrennkammerprüfstand entwickelt, in dem in Zukunft auch die hier entwickelten Wärmedämmschichten getestet werden sollen. Im Laserversuch werden jedoch aufgrund der hohen Wärmestromdichte des Laserstrahls, verbunden mit einer Haltezeit von wenigen Sekunden, auch ohne rückseitige Kühlung thermische Gradienten erreicht.

Der Aufbau des Laserprüfstandes ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Laserstrahl wird über einen Lichtwellenleiter in die Prüfkammer geleitet und über eine Fokussieroptik divergent aufgeweitet. In den Strahlengang des Lasers wird ein Quotientenpyrometer mit den Messwellenlängen 750 µm und 1100 µm

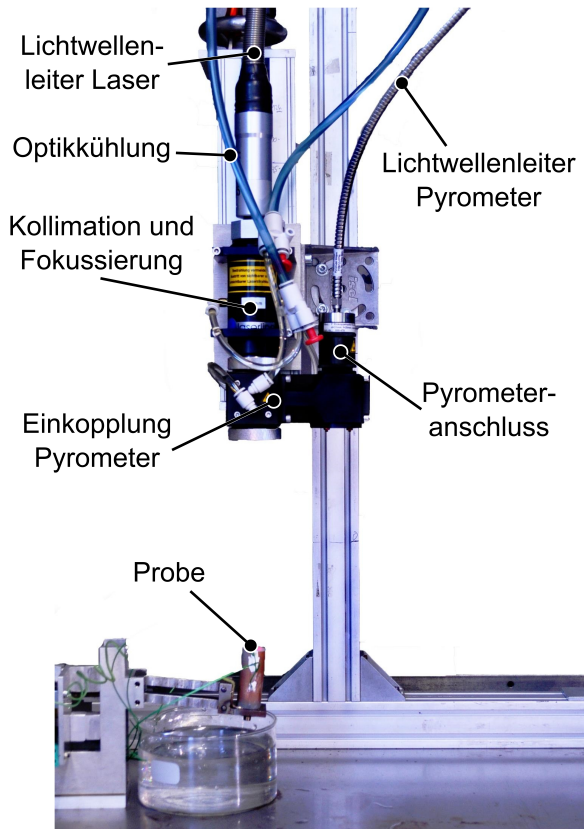


Abbildung 3.3: Aufbau des Laserprüfstandes.

der Firma Dr. Mergenthaler eingekoppelt, mit dem die Oberflächentemperatur der Probe in situ gemessen werden kann.

Die Fokussieroptik ist für Arbeitsabstände von 565 mm bis 700 mm kalibriert, mit denen ein Laserspot von 23,4 mm bis 28,1 mm Durchmesser erzeugt werden kann [53]. Bei geringeren Arbeitsabständen kann es zu einem inhomogenen Strahlungsprofil durch Auflösung einzelner Fasern des Lichtwellenleiters kommen [54]. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass das Pyrometer erst unterhalb der Fokussierung in den Strahlengang eingekoppelt wird (Abbildung 3.3) und der Strahlengang des Pyrometers kollimiert ist, so dass der Messfleck bei geringeren Arbeitsabständen als den kalibrierten etwas größer ausfällt als der Laserspot² [54].

Die Leistung des Lasers kann entweder in der Lasersteuerung direkt eingestellt werden oder über einen LASCON Prozess-Controller der Firma Dr. Mergenthaler geregelt werden. Dazu wird eine Solltemperatur der Probenoberfläche vorgegeben, die Ist-Temperatur wird mit einem Quotientenpyrometer gemessen.

Um die Thermoschockbeanspruchung während des Post-Coolings im Raketentriebwerk (siehe Kapitel 2.1) abzubilden, wird die Probe nach jedem Aufheizzyklus in Wasser abgeschreckt. Um zeitliche Verzögerungen beim manuellen Abschrecken zu vermeiden und um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde eine Abschreckvorrichtung konstruiert (Abbildung 3.4), die über die Lasersteuerung ausgelöst werden kann. Die Probe wird dabei auf einer Wippe montiert, die mit einem Elektromagneten arretiert wird. Die Arretierung

²Der Einfluss des zu großen Messfleckdurchmessers wird in Kapitel 8 näher untersucht.

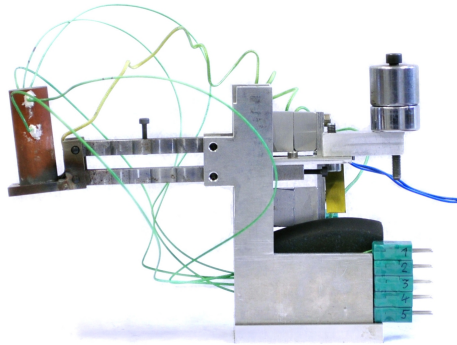


Abbildung 3.4: Apparatur zur automatischen Wasserabkühlung der Laserproben. Links im Bild eine beschichtete Kupferprobe mit Thermoelementen, rechts Gegengewichte.

kann über den Analogausgang der Lasersteuerung unmittelbar nach Prozessende gelöst werden, so dass die Probe parallel in das darunterliegende Wasserbad abgesenkt wird. Die Probenhalterung ist um 5° zur optischen Achse der Laseroptik geneigt, um bei einer eventuellen Reflexion die Laseroptik nicht zu beschädigen.

In sämtlichen Versuchen wurde, im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen von Schloesser [125], keine Schwärzung der Probenoberfläche zur Erhöhung des Absorptionsgrads vorgenommen. Zum einen wurden metallische Schichtsysteme verwendet, deren Transparenz bei den verwendeten Laserwellenlängen vernachlässigbar gering ist (siehe Kapitel 2.2.5), eine Schwärzung war demnach nicht zwingend erforderlich. Zum anderen konnte ein inhomogenes Aufheizen

durch partielles Überhitzen der schwarzen Pigmente beobachtet werden: Die Proben bei Schloesser [117, 125] wurden mit Magnetit-Pulver (Fe_3O_4) geschwärzt. Dieses schwarze Pulver wandelt sich bei hohen Temperaturen in das rote Hämatit (Fe_2O_3) um [117]. In Vorversuchen für diese Arbeit wurden ebenfalls Tests mit geschwärzten Proben gemacht, wobei bei einigen Laserzyklen eine unregelmäßige Umwandlung des Magnetits festgestellt wurde, was auf ungleichmäßige Temperaturverteilungen auf der Oberfläche schließen ließ. Dies kann auf ungleichmäßige Dicken der Magnetit-Schicht in Verbindung mit der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit der schlecht anhaftenden Pigmentpartikel zurückgeführt werden. Die daraus resultierende Überhitzung einzelner Bereiche kann zu einer fehlerhaften Regelung der Oberflächentemperatur sowie zu einem Überschätzen der Aufheizgeschwindigkeit und damit des Wärmestroms führen (siehe Abschnitt 3.2.2.4).

3.2.2.1 Ablauf der Laserzyklisierung

Als variable Parameter wurden bei jedem Laserzyklus die Solltemperatur der Probenoberfläche sowie die Haltezeit vorgegeben. Die Haltezeit ist definiert als die Zeit zwischen Beginn der Aufheizung und dem Beginn der Probenabkühlung (Abbildung 3.5). Ein Laserzyklus läuft folgendermaßen ab:

- Aufheizen mit maximaler Laserleistung bis zur Solltemperatur
- Halten der Solltemperatur durch Leistungsregelung
- Abschalten des Lasers und Abschrecken in Wasser³

³In Vorversuchen (in dieser Arbeit nicht vorgestellt) sowie für die Optimierung der FEM-Randbedingungen wurde abweichend eine Abkühlung an Luft vorgenommen.

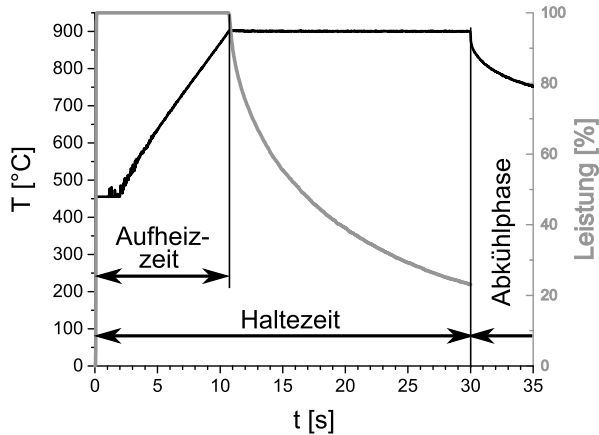


Abbildung 3.5: Laserzyklus am Beispiel einer dicken Laserprobe (Kapitel 3.2.2.2) mit 90 μm Schicht (Vorversuch mit Luftabkühlung): Gemessene Oberflächentemperatur (schwarz) und geregelte Laserleistung (grau). Das Plateau der Temperatur zu Beginn des Zyklus ist ein Messfehler aufgrund des nach unten beschränkten Messbereichs des Pyrometers.

3.2.2.2 Probenformen

Im Wesentlichen wurden zwei Probengeometrien für die Laserversuche verwendet. Für die Versuche zur Schichtauswahl wurde die Probenform von Schloesser [127] verwendet. Es handelt sich dabei um 2 mm dicke CuCr1Zr-Scheiben (Abbildung 3.6) mit einem Durchmesser von 20 mm. Eine 0,5 mm \times 45° Fase an der oberen Kante verringert Spannungen in der auf der Oberseite applizierten Beschichtung.

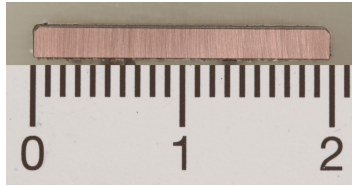


Abbildung 3.6: Dünne Laserprobe im Querschliff.

Für weitere Versuche wurde die Dicke der Probe auf 50 mm erhöht. So ließ sich zum einen das Temperaturprofil in der Probe besser messen, zum anderen kann aufgrund der größeren Kupfermasse und damit verbundenen größeren Wärmekapazität für eine längere Zeit ein hoher Wärmestrom in der Schicht aufrechterhalten werden. Durch das kühlere Kupfersubstrat und somit verringerte thermische Ausdehnung kann eine Zwängung der heißen Schicht gewährleistet werden (siehe auch Kapitel 7.1.1). Ein weiterer Vorteil der großen Laserprobe ist zudem die höhere Steifigkeit durch das größere Substratvolumen, was ein Durchbiegen der Probe und damit eine Entlastung der Schicht verringert.

Um vergleichbare Beschichtungsergebnisse zu erzielen, wurden mehrere Proben in einem Durchgang beschichtet. Im Falle der dünnen Proben wurden 10 Substrate mittels Übergangspassung in 1 mm tiefe Aussparungen einer Stahlplatte geklemmt (Abbildung 3.7). Die dicken Proben wurden mit gleichen horizontalen Abständen wie die dünnen Proben auf einem Lochblech festgeschraubt, aufgrund des hohen Gewichts wurden hier jedoch nur 5 Proben gleichzeitig beschichtet.

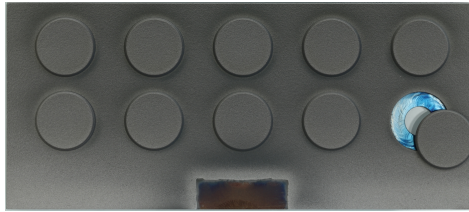


Abbildung 3.7: Probenhalterung für die dünnen Laserproben nach dem Beschichten, die Probe rechts unten ist bereits ausgebaut. Der unbeschichtete Bereich unten in der Mitte rührt von der Einspannung in der Beschichtungskabine.

3.2.2.3 Instrumentierte Messungen

Um die mechanischen Lasten in der Schicht abschätzen zu können, ist eine genaue Kenntnis des Temperaturprofils in der Probe erforderlich. Die Temperatur auf der Schichtoberfläche wurde während der Laserversuche mit dem Quotientenpyrometer der Lasersteuerung gemessen und aufgezeichnet.

Das Temperaturprofil in der großen Laserprobe wurde an fünf verschiedenen Stellen in der Symmetrieachse der Probe mittels Thermoelementen in Sacklochbohrungen gemessen (siehe Abbildung 3.8). Zusätzlich wurde die Temperatur der Probenhalterung nahe der Einspannung gemessen, mit der in den Simulationen eine Wärmesenke modelliert werden konnte.

Der erforderliche Durchmesser der Sacklochbohrungen beträgt ca. 1 mm, was in der dünnen Laserprobe zu einer inhomogenen Temperaturverteilung und dreidimensionalen Wärmeleitungseffekten führen würde. Außerdem kann nicht sicher-

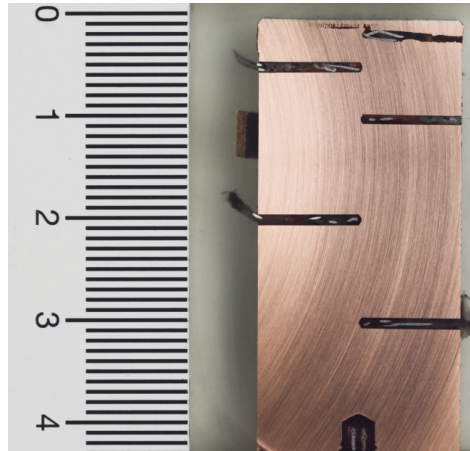


Abbildung 3.8: Dicke Laserprobe mit Länge 50 mm, im Querschliff, hier mit Sacklochbohrungen mit Thermoelementen Nr. 1 bis Nr. 5 (von oben nach unten); ganz oben: Schädigung des Kupfersubstrats durch zu starkes Aufheizen im Vorversuch; unten: Gewindebohrung zur Befestigung beim Beschichten und im Laserprüfstand.

gestellt werden, an welchem Punkt in der Bohrung die Temperatur gemessen wird, so dass sich Abweichungen in der Ortsauflösung von bis zu 50 % der Substratdicke ergeben hätten. Daher wurde bei der dünnen Probe die Temperatur nur an der Probenunterseite gemessen. Bei den hier auftretenden hohen Oberflächentemperaturen ist jedoch zu beachten, dass nur ein kleiner Teil der Gesamtoberfläche eines Thermoelements mit der heißen Oberfläche in Kontakt steht, so dass die Thermoelemente durch Abkühlung an der Umgebung teilweise hohe

Messfehler aufweisen. Daher wurde zu Testzwecken ein Thermoelement mit einer flammgespritzten Kupferschicht auf der Probenunterseite fixiert, um einen groben Referenzwert für die Simulationen zu erhalten (Kapitel 7.1.1.2).

Eine weitere Methode, welche beim Laserzyklieraufbau von Schloesser [125] und Roller [117] verwendet wurde und bei der Thermoelemente mittels Federkraft an die Probenunterseite gedrückt werden, wurde wegen der schlechten Wärmeleitung (siehe oben) nicht weiter berücksichtigt. Hier zeigte sich auch in den Untersuchungen von Roller [117] eine starke Streuung der Messwerte sowie eine vermutlich stark unterschätzte Messtemperatur.

Aufgrund der aufwändigen Fixierung der Thermoelemente an der dünnen Laserprobe und der undefinierten Aufheizung während der Applizierung der Fixierungsschicht wurde die Temperatur nur an einer Probe gemessen, um Randbedingungen für die Simulationen zu erlangen.

Bei der großen Laserprobe erfolgte die Temperaturmessung nur stichprobenartig bei ausgewählten Laserzyklen, da die Temperaturverläufe sehr gut reproduziert werden konnten.

3.2.2.4 Fehlerbetrachtung bei der Temperaturmessung

Neben den bereits erwähnten Ungenauigkeiten bei der Temperaturmessung mittels Thermoelementen, die sich im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifizieren ließen, müssen auch Messfehler bei der Oberflächentemperaturmessung mittels Quotientenpyrometer berücksichtigt werden. Aufgrund der hohen Wärmeströme konnte die Oberflächentemperatur nicht mit Thermoelementen überprüft werden, da sich diese zu

stark aufgeheizt hätten. Dennoch zeigten sich verschiedene Phänomene, die nur mit einer Messabweichung bei den Temperaturmessungen erklärt werden können⁴.

Messabweichung durch spektrale Emissionsgrade Abbildung 3.9 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf bei der Luftabkühlung einer dicken Laserprobe nach 30 s Haltezeit bei einer Oberflächen-Solltemperatur von 900 °C. Es fällt auf, dass die mittels Pyrometer gemessene Oberflächentemperatur selbst nach 30 s Abkühlzeit immer noch um ca. 70 K höher liegt als die Temperatur aller fünf Thermoelemente. Da schon nach 15 s Abkühlzeit an allen Thermoelemente nahezu die gleiche Temperatur gemessen wird, scheint der Wärmestrom durch die Probe relativ gering zu sein. Die Oberflächentemperatur müsste demnach ungefähr gleich der Substrattemperatur sein. Berücksichtigt man die Luftkühlung auf der Oberfläche und den daraus resultierenden Wärmestrom, ist sogar eine Oberflächentemperatur unterhalb der Substrattemperatur zu erwarten.

Die beobachtete Abweichung zwischen Oberflächen- und Substrattemperatur lässt sich mit der Messabweichung des Pyrometers durch wellenlängenabhängige (spektrale) Emissionsgrade erklären. Das verwendete Quotientenpyrometer misst die Temperatur unabhängig vom Gesamtemissionsgrad durch Bildung eines Quotienten der Intensitäten bei zwei verschiedenen Messwellenlängen λ_1, λ_2 . Bei vielen Metallen ist der Emissionsgrad jedoch wellenlängenabhängig (siehe Abbil-

⁴Der Begriff Oberflächentemperatur bezeichnet in dieser Arbeit im Zusammenhang mit den Laserversuchen stets die in der Lasersteuerung vorgegebene Oberflächen-Solltemperatur.

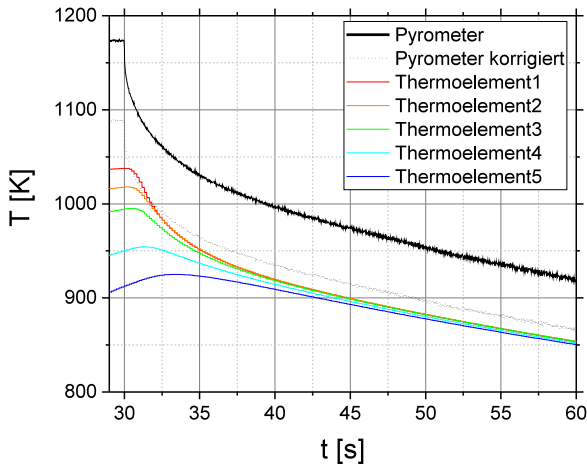


Abbildung 3.9: Abkühlkurve nach Laserversuch bei 900 °C Oberflächen-Solltemperatur, Haltezeit 30 s, Abkühlung an Luft: Instrumentierte Probe nach Abbildung 3.8. Die korrigierte Pyrometertemperatur wurde nach Gleichung 3.2 für Nickel berechnet.

dung 2.4). Mit folgender Überlegung kann man den Einfluss des unterschiedlichen Emissionsgrades auf die gemessene Temperatur abschätzen:

Gesucht ist die Temperatur T_r des realen Körpers, bei dem der Quotient der Strahlungsintensitäten M bei den beiden Wellenlängen λ_1, λ_2 mit den zugehörigen spektralen Emissionsgraden $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ (siehe Gleichung 2.3) gleich dem Quotienten der Intensitäten eines schwarzen Körpers (siehe Kapitel 2.2.2) mit der Temperatur T_s ist:

$$\frac{\varepsilon_1 \cdot M_{\lambda,s}(\lambda_1, T_r)}{\varepsilon_2 \cdot M_{\lambda,s}(\lambda_2, T_r)} = \frac{M_{\lambda,s}(\lambda_1, T_s)}{M_{\lambda,s}(\lambda_2, T_s)} \quad (3.1)$$

Einsetzen von Gleichung 2.2, Logarithmieren und Umformen nach T_r ergibt näherungsweise⁵:

$$T_r \approx \left(\frac{1}{T_s} - \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{k}{hc} \cdot \ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) \right)^{-1} \quad (3.2)$$

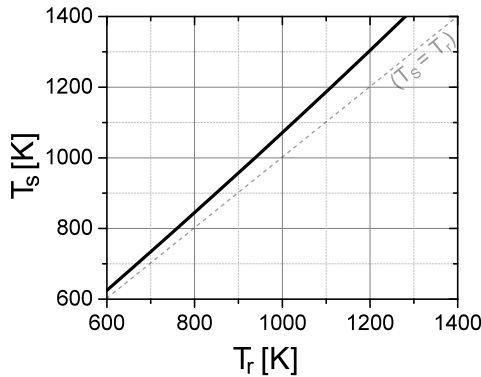


Abbildung 3.10: Reale Oberflächentemperatur T_r und gemessene Temperatur T_s bei wellenlängenabhängigen Emissionskoeffizienten für Nickel nach Gleichung 3.2.

Abbildung 3.10 zeigt die reale Oberflächentemperatur T_r im Vergleich zur gemessenen Temperatur T_s für das in dieser Arbeit verwendete Pyrometer (siehe oben) und reines Nickel

⁵Im betrachteten Temperatur- und Wellenlängenbereich gilt

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) \gg \ln\left(1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda_1 T_r}\right)}\right)$$

mit $\varepsilon_1(750\text{ nm}) = 0,45$ und $\varepsilon_2(1100\text{ nm}) = 0,30$ (Daten aus Abbildung 2.4): Im Temperaturbereich unterhalb von 600 K hat der Emissionskoeffizient noch kaum Einfluss auf die Messabweichung, wohingegen der Temperaturunterschied bei 1400 K schon etwa 120 K beträgt und bei der Auswertung der Laserversuche berücksichtigt werden muss. Korrigiert man die gemessene Oberflächentemperatur aus Abbildung 3.9 mit diesen Werten, erhält man einen Temperaturverlauf an der Oberfläche, der fast dem Temperaturverlauf im Substrat entspricht (Kurve „Pyrometer korrigiert“ in Abbildung 3.9). Die verbleibende Differenz von etwa 10 K während der Abkühlung lässt sich mit der starken Streuung der Literaturwerte für die Emissivität erklären.

Messabweichung durch Oberflächenfehler Ein weiteres Beispiel für die fehlerhafte Temperaturmessung ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Die Schichtoberfläche wurde während der ersten vier Zyklen gleichmäßig auf 900 °C aufgeheizt. Ab dem fünften Zyklus stieg die gemessene Temperatur zunächst sehr schnell an. Im Anschluss an den fünften Zyklus konnte in der Schicht eine Beule mit Durchmesser von etwa 1,5 mm Durchmesser beobachtet werden. Die Anlauffarben lassen darauf schließen, dass sich diese Stelle weitaus stärker erwärmt hat als der Rest der Schichtoberfläche, obwohl die Oberflächentemperatur laut Pyrometermessung 1000 °C nicht überschritten hat.

In Videoaufnahmen der Laserversuche konnten zudem sogenannte Hotspots auf der Oberfläche beobachtet werden, die heißer waren als der Rest der Probenoberfläche (Abbildung 3.12). Ursachen dafür kann eine schlechtere Ableitung der

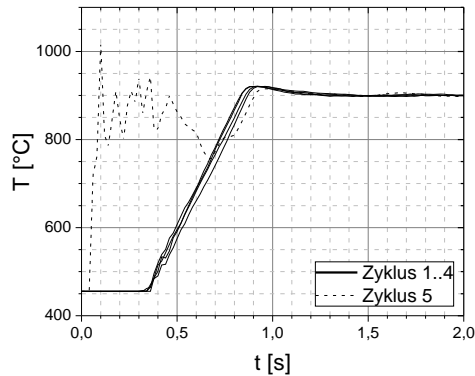


Abbildung 3.11: Aufheizkurven nach Laserversuchen bei 900 °C für je 2 s, Wasserabschreckung. Dünne Laserprobe mit 45 µm NiCuCrAl und 45 µm Rene80. Nach dem 5. Zyklus zeigte sich eine Aufbeulung der Schicht, siehe Abbildung 5.9.

Wärme in das Probeninnere, beispielsweise durch schlecht haftende Splats oder Mikrorisse in der Schicht, sein (Abbildung 3.13).

Der Einfluss der Wärmestrahlung solcher Beulen oder Hots-pots auf die gemessene Oberflächentemperatur kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Die Strahlung solcher Stellen mit der Oberfläche A_2 und Temperatur T_2 addiert sich zur Wärmestrahlung der restlichen Probe mit der Oberfläche A_1 und Temperatur T_1 hinzu, und diese Summe $M_{\lambda,\Sigma}$ wird vom Pyrometer detektiert:

$$M_{\lambda,\Sigma}(\lambda, T_1, T_2) = A_1 \cdot M_{\lambda,s}(\lambda, T_1) + A_2 \cdot M_{\lambda,s}(\lambda, T_2) \quad (3.3)$$

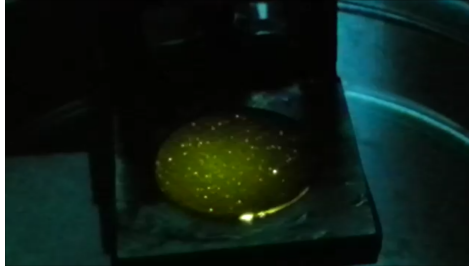


Abbildung 3.12: Foto einer Laserprobe bei 900 °C Oberflächentemperatur, die Laserstrahlung wurde durch ein Filterglas herausgefiltert: Helle Hotspots sind auf der Probenoberfläche sichtbar.

Das Pyrometer ermittelt eine Temperatur T_{Mess} , bei der der Quotient der Schwarzkörperstrahlung $M_{\lambda,s}$ bei den Messwellenlängen λ_1, λ_2 gleich dem gemessenen Quotienten ist:

$$\frac{(A_1 + A_2) \cdot M_{\lambda,s}(\lambda_1, T_{Mess})}{(A_1 + A_2) \cdot M_{\lambda,s}(\lambda_2, T_{Mess})} = \frac{M_{\lambda,\Sigma}(\lambda_1, T_1, T_2)}{M_{\lambda,\Sigma}(\lambda_2, T_1, T_2)} \quad (3.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.3 in Gleichung 3.4, Einsetzen von Gleichung 2.2, Logarithmieren und Umformen ergibt sich für die ermittelte Temperatur T_{Mess} :

$$\frac{1}{T_{Mess}} = \frac{1}{T_1} + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{k}{hc} \cdot \ln \left(\frac{1 - \alpha_{2;1}^{-1}}{1 - \alpha_{1;1}^{-1}} \cdot \frac{1 + \frac{A_2(\alpha_{1;1}-1)}{A_1(\alpha_{1;2}-1)}}{1 + \frac{A_2(\alpha_{2;1}-1)}{A_1(\alpha_{2;2}-1)}} \right) \quad (3.5)$$

Mit $\alpha_{m;n} := e^{\frac{hc}{k\lambda_m T_n}}$.

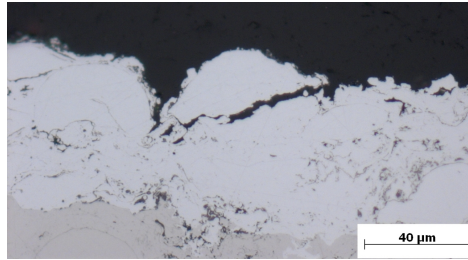


Abbildung 3.13: Schlecht haftender Splat in einer CoRe-Schicht.

3.3 Metallographie

3.3.1 Probenpräparation

Im Folgenden wird die metallographische Probenpräparation zur Untersuchung eines Querschliffes einer beschichteten Probe beschrieben. Besonderheiten bei einigen Proben werden im Anschluss erläutert.

Trennen Das Trennen der beschichteten Proben erwies sich meist als unproblematisch. Aufgrund der relativ guten Schichthaftung konnten auch mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Trennscheibendrehzahlen keine Unterschiede in der Schichtstruktur beobachtet werden. Die hier untersuchten Schichtproben wurden meist mit einer Jean Wirtz Cuto 20 Nasstrennmaschine zugeschnitten. Dabei wurde die Probe so eingespannt, dass der Schnittvektor der Trennscheibe senkrecht zur Schichtoberfläche mit Orientierung in Richtung Substrat zeigte.

Einbetten Die Proben in dieser Arbeit wurden ausnahmslos kalteingebettet. Warmeinbetten stellte wegen der Gefahr des Verkippens der, meist hochkant stehenden, Probe und der daraus resultierenden veränderten Querschnittsfläche, sowie der hohen Temperaturen und einer Schrumpfung des Einbettmittels beim Aushärten keine Alternative dar. Als Kalteinbettmittel wurde das Epoxidharzsystem SpeciFix-20 verwendet, welches bei Raumtemperatur ohne Schrumpfung aushärtet und auch zum Einbetten unter Vakuum geeignet ist.

Schleifen und Polieren Eine automatische Probenpräparation mit dem Schleif- und Polierautomaten hat sich nicht bewährt. Zum einen ist beim Schleifen die Ausrichtung der Schicht zur Drehrichtung des Schleiftellers von großer Bedeutung, zum anderen kann es bei den thermisch gespritzten Schichten immer wieder zu Materialausbrüchen kommen, die tiefe Kratzer auf allen anderen Proben in der Poliermaschine hinterlassen können. Außerdem ist es wichtig, den Anpressdruck relativ niedrig zu wählen, was bei manuellem Polieren besser kontrollierbar ist.

Die Proben wurden mit 120er, 180er, 320er, 800er, 1200er und 2500er Schleifpapier nass geschliffen. Die Proben wurden so auf den Schleifteller gehalten, dass der Geschwindigkeitsvektor des Schleifblattes in die Schicht hinein zeigte. So konnten hohe Zugbelastungen an der Schichtgrenzfläche vermieden werden. Die Probe wurde lediglich radial auf dem Schleifteller hin und her bewegt, um einen gleichmäßigeren Abtrag zu erzielen. Die feinen Schleifstufen mit 1200er und 2500er Körnung wurden so lange ausgeführt, bis die groben Schleifriefen der vorherigen Stufe nicht mehr auszumachen

waren. Wurde hier länger als 60 s geschliffen, konnte es durch die unterschiedliche Härte von Substrat und Schicht zur Ausbildung einer Kante an den Schichtgrenzfläche kommen, welche im Mikroskop nicht eindeutig von Rissen unterschieden werden konnte.

Die geschliffenen Proben wurden mit 9 μm , 3 μm und 1 μm Diamantsuspension poliert⁶. Bei 9 μm bis 3 μm ergeben sich aufgrund des geringen Anpressdrucks Polierzeiten von bis zu 5 min pro Stufe. Hier haben sich gewebte Poliertücher wie zum Beispiel „PT Mol“ von Cloeren Technology bewährt. Problematisch ist die 1 μm -Polierstufe, insbesondere wenn die Porosität der Schichten untersucht werden soll.

Den geringsten Einfluss auf die Porosität der Schichten zeigten perforierte Synthetiktücher, welche jedoch häufig zu verbleibenden Kratzern vor allem im weichen Kupfersubstrat führten. Poliertücher mit weich geflockter Synthetik-Oberfläche, wie beispielsweise New Lam Rot von Kulzer, erzeugen zwar eine geringfügig erhöhte Porosität des Querschliffs, bieten dafür aber schon nach Polierzeiten von nur 1 min kratzerfreie Oberflächen. So konnte durch kurze Polierzeiten auf der 1 μm -Stufe eine zufriedenstellende Obeflächenqualität bei gleichzeitig kaum verfälschter Porosität erzielt werden.

Besonderheiten bei einigen Proben Die Präparation von freistehenden Schichten oder stark aufgebeulten Schichten unterschied sich nur durch die Auswahl eines schonenden Trennverfahrens mit einer Bühler IsoMet 4000 Präzisions-

⁶Zu Beginn dieser Arbeit wurde zusätzlich eine 6 μm -Polierstufe verwendet, die sich jedoch als überflüssig erwiesen hat.

trennmaschine oder einer Bühler IsoMet 1000 Niedertouren-säge.

Beim Einbetten von aufgebeulten oder stark eingerissenen Proben sowie komplizierten Geometrien wurden die Proben unter Vakuum eingebettet.

3.3.2 Digitale Bildanalyse

Quantitative Bildanalysen wurden mit einem Olympus BX51M-Lichtmikroskop und der Analysesoftware Stream durchgeführt. Mit dieser Software ließen sich Panoramaaufnahmen der Querschliffe erstellen, welche großflächig analysiert und vermessen werden konnten.

3.3.2.1 Vermessung der Delaminationsrisse

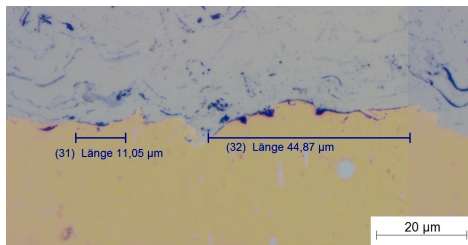


Abbildung 3.14: Ausschnitt aus einer Panoramaaufnahme für die Vermessung der Delaminationsrisse.

Um die Bildung von Delaminationsrissen an der Grenzfläche Substrat/Schicht zu quantifizieren, wurden über eine definierte Messstrecke die Längen der im Lichtmikroskop sichtba-

ren Delaminationsrisse (siehe Abbildung 3.14) summiert und durch die Länge der Messstrecke geteilt. So wurde der Anteil der delaminierten Grenzfläche bestimmt. Die Identifizierung und Markierung der Risse erfolgte bei jeder Vergrößerung jeweils durch dieselbe studentische Hilfskraft, um Abweichungen durch unterschiedliche Interpretationen der Mikroskopbilder so gering wie möglich zu halten.

3.3.2.2 Vermessung der Querschnittsfläche

Die Querschnittsfläche der Zylinder für die Dichtemessung sowie der Proben für Druck- und Zugversuche wurde ebenfalls im Querschliff gemessen. Dabei wurde die Probe in der Panoramaaufnahme durch Festlegen eines Schwellenwerts im Grauwert-Spektrum automatisch identifiziert und die Querschnittsfläche von der Software bestimmt.

Die Präzision dieser Messmethode lässt sich am Beispiel einer Rene80-Druckprobe untersuchen: An drei verschiedenen freistehenden Abschnitten der beschichteten Stange aus einer Charge wurden jeweils zwei unabhängige Messungen durchgeführt, so dass insgesamt über sechs Messungen gemittelt wurde. Dabei wurde ein durchschnittlicher Inhalt der Querschnittsfläche von $A = 33,3 \text{ mm}^2 \pm 0,3 \text{ mm}^2$ gemessen. Hier war keine Systematik der Messwertschwankungen erkennbar, der geringe Fehler von $\pm 0,3 \text{ mm}^2$ kann mit Ungenauigkeiten bei der Erkennung des Probenrandes und beim automatischen Zusammenfügen der Einzelbilder im Panorama erklärt werden. Dieser beobachtete Fehler von $< 1 \%$ ist vernachlässigbar verglichen mit der Streuung der Messwerte beispielsweise im Druckversuch, lediglich bei der Dichtemessung wurde diese Abweichung in der Fehlerberechnung berücksichtigt.

3.3.3 Ermittlung der Konzentrationsprofile mittels EDX

Für die Analyse der Interdiffusion (Kapitel 5.4) an den Grenzflächen wurde ein Konzentrationsprofil mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an einem Hitachi TM3000 Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Dazu wurde zunächst ein länglicher rechteckiger Bereich im Querschliff der beschichteten Probe abgescannt. Senkrecht zur Substrat/Schicht-Grenzfläche wurden dann in vorgegebenen Abständen einzelne Messpunkte mit der zum REM gehörenden Quantax-Software analysiert. Um eine ausreichende Signalintensität für die Auswertung zu erreichen, wurden an jedem Messpunkt größere kreisförmige Bereiche zur Analyse definiert (siehe Abbildung 3.15). Eine Analyse von schmalen, langen Streifen parallel zur Grenzfläche, wie beispielsweise bei der Analyse der Löt-Versuche von Piegert [102], konnte aufgrund der hohen Grenzflächenrauigkeit in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

3.4 Herstellung freistehender Schichten

Um die Materialeigenschaften der Schichten ohne den Einfluss des Substrates zu messen, wurden in dieser Arbeit freistehende Schichten hergestellt. Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Schichten ist die Entfernung des Substrates durch Zerspanungsprozesse [77]. Da hierdurch jedoch unbekannte Spannungen und Mikrorisse in der Schicht verursacht werden können, wurde die Schicht in anderen Untersuchungen mittels Funkenerosion vom Substrat abgetrennt [6, 62, 76, 88,

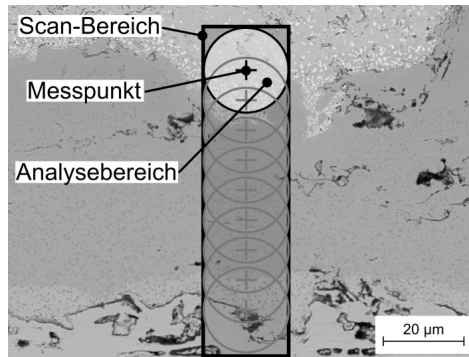


Abbildung 3.15: Vorgehen bei der Erstellung eines Konzentrationsprofils: Einzelne Messpunkte und zugehörige Analysebereiche, in denen die Zusammensetzung bestimmt wurde.

142, 143, 147]. Außerdem werden in der Literatur Methoden beschrieben, bei denen das Substrat chemisch entfernt wird: Mohan et al. [90] beispielsweise benutzen Graphitsubstrate, die nach der Beschichtung durch Verbrennen entfernt werden. In anderen Untersuchungen, beispielsweise von Taylor et al. [144–146], wird die Schicht auf Aluminiumsubstraten appliziert, das Aluminium wird daraufhin in einer NaOH-Lösung entfernt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die letztgenannte Methode, die Beschichtung auf Aluminiumsubstraten, verwendet, da Spanprozesse oder ein Verbrennen der Substrate zu unbekannten Beeinflussungen der Materialeigenschaften geführt hätten. Als Substratmaterial wurden handelsübliche Aluminiumprofile oder -stangen ohne besonderen Reinheitsgrad verwendet. Ein Zuschnitt der Proben auf die für die verschiedenen Versu-

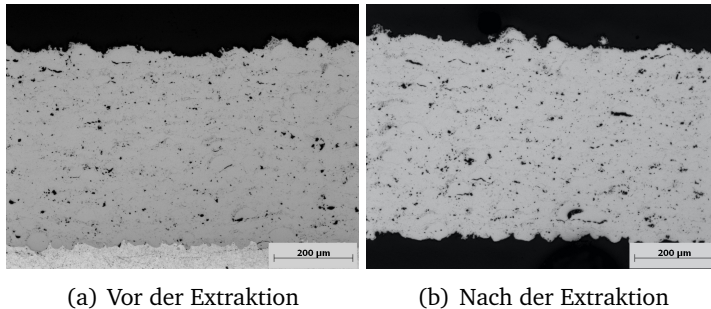


Abbildung 3.16: Querschliff durch eine NiCuCrAl-Schicht auf einem Aluminiumsubstrat vor und nach der Extraktion.

che erforderliche Form und Größe erfolgte vor der Extraktion, um eine bessere Handhabung und Stabilität zu gewährleisten.

Eine NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 20% bis 25% wurde zum Entfernen der Substrate angesetzt. Die Menge der Lösung wurde so gewählt, dass die Konzentration auch nach abgeklungener Reaktion noch über 15% lag. Die beschichteten Proben wurden hochkant in ein Becherglas gehängt, damit aufsteigende Gasblasen für ein Entfernen etwaiger Ablagerungen sorgen konnten. Je nach Substratdicke dauerte die Extraktion etwa ein bis zwei Tage.

Abbildung 3.16 zeigt einen Vergleich einer NiCuCrAl-Schicht vor und nach der Extraktion. Es ist kein Angriff der Schicht zu erkennen, und auch die Rauheit an der ehemaligen Grenzfläche Substrat/ Schicht ist qualitativ unverändert.

3.5 Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften

3.5.1 Kalorimetrie

Zur Bestimmung der Wärmekapazität wurden kalorimetrische Messungen am Bulkmaterial herangezogen, die im Rahmen der Legierungsentwicklung für die Haftvermittlerschicht [38, 42] am Institut für Materialwissenschaften (Katedra Materiałoznawstwa) der Universität Rzeszów, Polen, durchgeführt wurden. Verwendet wurde ein NETZSCH-STA 449F3 Kalorimeter. Die Messungen wurden unter Schutzgas mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt, die Abkühlkurve wurde nicht gemessen. Details zu den Messungen finden sich in [38].

3.5.2 Laser-Flash-Analyse

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, wurden plattenförmige freistehende Schichten mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 2,2 mm hergestellt. An diesen wurde zunächst mittels Laser-Flash-Analyse die Temperaturleitfähigkeit a senkrecht zur Schichtoberfläche gemessen und daraus über die Dichte ρ und die Wärmekapazität c die Wärmeleitfähigkeit λ nach Gleichung 3.6 [24] errechnet.

$$\lambda = \rho \cdot c \cdot a \quad (3.6)$$

Die Laser-Flash-Analyse wurde unter Argon-Atmosphäre mit einer Netzsch LFA 427 Laser Flash Apparatur am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden durchgeführt. Gemessen wurde bei Raumtempera-

tur sowie im Bereich von 100 °C bis 1000 °C in 100 K-Schritten. Zwischen den einzelnen Messplateaus wurde mit 10 K/min aufgeheizt.

3.5.3 Dichte

Die Dichte der Schichten wurde an freistehenden Röhrchen bestimmt. Diese wurden durch rotatorische Beschichtung hergestellt, um eine möglichst gute Achsensymmetrie zu erhalten. Der Innendurchmesser dieser Röhrchen betrug 4 mm und die Wandstärke ca. 1,5 mm. Die Röhrchen wurden mit einer Bühler IsoMet 1000 Niedertourensäge auf eine Länge von 5 mm zugesägt, um eine möglichst gute Planparallelität zu erhalten.

Um das Volumen zu bestimmen, wurde die Querschnittsfläche der Röhrchen an drei Schnittkanten unter dem optischen Olympus-Mikroskop bei 2,5-facher Vergrößerung (Auflösung: $4,19\ \mu\text{m}$) vermessen (Kapitel 3.3.2). Die Höhe wurde für jede Probe mit einer Mikrometerschraube (Genauigkeitsklasse 1) gemessen.

An NiCrAl- und NiCuCrAl-Legierungen wurden zu Vergleichszwecken zusätzlich Dichtemessungen am Bulkmaterial durchgeführt. Dazu wurde in Stangenform gegossenes Material rundgeknetet, um Poren und Lunker zu minimieren. Die Stangen wurden auf einen Durchmesser von 6 mm gedreht, Abschnitte mit einer Höhe von 10 mm wurden mit der o. g. Niedertourensäge abgetrennt. Durchmesser und Höhe für die Volumenberechnung wurden mit einer Mikrometerschraube bestimmt.

Alle Proben wurden mit einer Mettler B5GD Präzisionswaage gewogen, bei der sich die Masse bis auf 0,1 mg genau ablesen lässt.

3.5.4 Dilatometer

Der Wärmeausdehnungskoeffizient⁷ wurde mit einem Expert Dilatometer MISURA ODLT 1200-30 bei VDM Metals gemessen. Im gesamten Messbereich wurde mit 1 K/min aufgeheizt und abgekühlt, dabei wurden sowohl Aufheiz- als auch Abkühlkurven aufgenommen.

Für Messungen am NiCuCrAl-Bulkmaterial wurde eine zylindrische Probe mit 5 mm Durchmesser und einer Höhe von 43 mm hergestellt. Die Probe wurde vor der Messung bei 1000 °C für 4 h homogenisiert. Die Bulkmaterial-Probe wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 1120 °C gemessen.

Für Messungen am Schichtmaterial wurden Abschnitte aus den Halbzeugen für die Proben der Dichtemessungen verwendet. Aus den Röhrchen wurde ein 20 mm langer Abschnitt herausgetrennt. Diese Proben wurden im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C gemessen.

3.6 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

3.6.1 Zugversuche

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Palm [99] wurden Zugversuche bei Raumtemperatur an freistehenden Schichten durchgeführt und dabei der E-Modul der Schichten bestimmt. Hier wurden Flachzugproben nach DIN 50125 (Form H) mit einer

⁷In der gesamten Arbeit bezeichnet „Wärmeausdehnungskoeffizient“ den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten, auch Längenausdehnungskoeffizient genannt.

Schichtdicke von 0,5 mm bis 1 mm untersucht; eine detaillierte Versuchsbeschreibung findet sich bei Palm [99].

Durch den Bimetalleffekt der nur 2 mm dicken Aluminiumsubstrate kam es beim Abkühlen nach dem Beschichtungsprozess zu einer Durchbiegung der Proben [99]. Im Falle der NiCuCrAl- und NiCrAlY-Schichten war diese Durchbiegung weniger stark ausgeprägt und daher noch tolerierbar⁸. Im Falle der Rene80-Schichten war die Durchbiegung vergleichsweise stark ausgeprägt, ein Einfluss auf den E-Modul konnte nicht untersucht werden, da nur zwei Proben getestet wurden [99]. Die Daten aus den Zugversuchen aus [99] für die Rene80-Schicht können daher nur zu Vergleichszwecken verwendet werden.

Die Querschnittsfläche der Zugproben wurde bei Palm [99] nur vergleichsweise ungenau ohne Berücksichtigung der durch das Beschichten bedingten Kantenabrundung und der Schichtrauheit bestimmt. Daher wurden die Messungen für die Verwendung in dieser Arbeit neu ausgewertet. Dazu wurde die Querschnittsfläche anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen am Querschliff vermessen (siehe Abschnitt 3.3.2) und die Kraft-Weg-Kurven der Zugversuche neu ausgewertet.

Vergleichsmessungen am Bulkmaterial wurden im Rahmen der Legierungsentwicklung für den Haftvermittler an NiCuCrAl und NiCrAl durchgeführt. Dazu wurde ein stangenförmiger Abguss zunächst rundgeknetet und anschließend in eine Rundprobenform nach DIN 50125 - B 6 x 30 gedreht.

⁸Durch verschiedene Beschichtungszyklen mit unterschiedlichen Abkühlphasen zwischen den Teilschichten konnten unterschiedliche Durchbiegungen erreicht werden. Ein Einfluss der Durchbiegung auf den E-Modul konnte nicht beobachtet werden [99].

3.6.2 Druckversuche

Um den E-Modul der Schichten auch bei höheren Temperaturen messen zu können, wurden Druckversuche an freistehenden Schichten durchgeführt. Außerdem konnten so Fließkurven bestimmt werden, was aufgrund des spröden Verhaltens im Zugversuch nicht möglich gewesen wäre (Kerbwirkung durch interne Risse und Fehlstellen).

Für die Versuche wurden freistehende Schichten in Röhrenform mit einem Innendurchmesser von 10 mm, einer Wandstärke von ca. 0,6 mm sowie einer Höhe von 20 mm hergestellt. Dazu wurde ein ca. 400 mm langes Aluminiumrohr beschichtet, von dem die Proben anschließend abgesägt wurden. So konnte mit jeder Charge eine Anzahl von ca. zehn Proben produziert werden⁹. Für die Auswertung der Messergebnisse wurde die Querschnittsfläche der Proben an jeweils zwei Abschnitten einer Charge am Lichtmikroskop vermessen (siehe Kapitel 3.3.2).

Die Druckversuche erfolgten mit einem Schenck Prüfrahm PC 160 N, die Dehnung der Proben wurde mit einem Maytec Dehnungsaufnehmer (PMA-12/V7-1) gemessen. Die Sensorarme des Dehnungsaufnehmers wurden direkt ober- und unterhalb der Probe an die Druckstempel der Prüfmaschine angesetzt (Abbildung 3.17), um trotz der geringen Messlänge noch eine hohe Verformung der Probe gewährleisten zu können. Die Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min wurde über den Wegaufnehmer in der Traverse geregelt.

⁹Die geringe Anzahl von zehn Proben rührt daher, dass bei dem 400 mm Aluminiumrohr sowohl Verschnitt als auch die Einspannung in der Beschichtungsanlage und der Auslauf der Schicht am Ende berücksichtigt werden müssen.

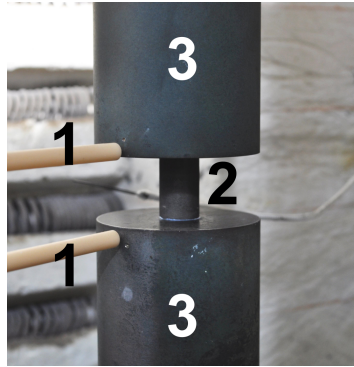


Abbildung 3.17: Freistehende Rohrdruckprobe im Druckversuch. (1): Keramiksonden des Dehnungsaufnehmers, (2): Probe, (3): Druckstempel

3.6.3 Vibrating-Reed-Experimente

Da die E-Modulmessungen an thermisch gespritzten Schichten nicht immer eindeutig sind und stark vom Probenvolumen und der Messmethode abhängen können [88], wurden zusätzlich Vibrating-Reed-Experimente [139, 140, 164] durchgeführt. Dabei wird eine dünne Zunge des zu prüfenden Materials einseitig eingespannt und elektrostatisch zu Schwingungen angeregt. Die Resonanzfrequenz f der Zunge ist dabei proportional zur Quadratwurzel des E-Moduls, \sqrt{E} [140].

Bei einer quaderförmigen Probengeometrie kann der E-Modul auf analytischem Wege aus der Resonanzfrequenz berechnet werden (z.B. bei Näth [95]), bei komplizierteren Geometrien ist dies jedoch nicht mehr ohne erheblichen Aufwand möglich. Daher wurden in dieser Arbeit Finite-Element-Simulationen (FE-Simulationen) der eingespannten Proben

durchgeführt, um so für jede Probengeometrie und Schwingungsmode die Proportionalitätskonstante zwischen f und \sqrt{E} zu bestimmen.

3.6.3.1 Probenherstellung

Die Herstellung der Metallzungen orientierte sich an den Untersuchungen von N  th [95] im Rahmen der Entwicklung nanopor  ser Nickelmembranen. Die Metallzungen wurden mit einer Niedertourensäge (siehe Kapitel 3.3) aus einer ca. 2 mm dicken freistehenden Schicht hergestellt. Die freistehende Schicht wurde zuvor auf ein Aluminium-Rechteckprofil mit 30 mm Kantenlänge appliziert. Das Rechteckprofil diente dazu hohe Durchbiegungen des Aluminiumsubstrates während der Beschichtung zu minimieren.

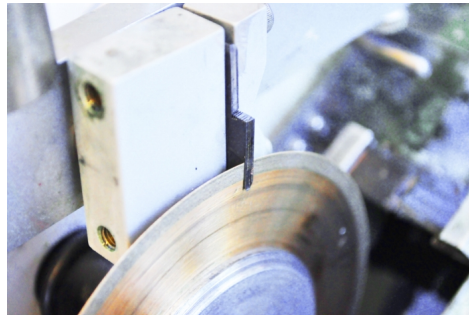


Abbildung 3.18: Herstellung der Metallzungen für Vibrating-Reed-Experimente mit der Niedertourensäge

Die Proben für die Schwingungsmessungen wurden senkrecht aus der Schicht herausgetrennt, siehe Abbildung 3.18. Dabei wurde eine Probendicke von ca. 200 μm angestrebt.

Trotz präziser Probeneinspannung in der Niedertourensäge konnten keine planparallelen Schnittflächen erzielt werden. Dieses Problem wurde auch bei Näth [95] beobachtet und mit der geringen Steifigkeit der nur wenige 100 μm dicken abgetrennten Zunge begründet, weshalb die Trennscheibe in diese Richtung ausläuft. In dieser Arbeit konnten typische Probenlängen von $\approx 15\text{ mm}$ erzielt werden, bevor die auslaufende Trennscheibe die Probe abtrennte.

3.6.3.2 Messung

Die Messungen wurden von Prof. Sinning an der Vibrating-Reed-Anlage des IfW durchgeführt [5, 68, 75, 139]. Hier lassen sich die Proben im Vakuum in einem Temperaturbereich von $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Frequenzbereich von 10^1 Hz bis 10^4 Hz untersuchen. Temperaturabhängige Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden bei niedrigen Temperaturen, meist etwa $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, gestartet. Die Probenkammer wurde mit 2 K/min aufgeheizt.



Abbildung 3.19: Probenhalterung mit einer freistehenden Schicht für Vibrating-Reed-Experimente. Die Schwalbenschwanznut im oberen Teil der Probenhalterung dient zur Fixierung in der Messapparatur.

Die Proben wurden in einer Halterung nach Abbildung 3.19 einseitig eingespannt, die Elektrode zur Schwingungsanregung wurde über dem äußeren freien Ende der Probe positioniert. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus findet sich beispielsweise in [164].

3.6.3.3 Finite-Elemente-Simulation

Um den Zusammenhang zwischen der Frequenz und dem E-Modul für die Proben in dieser Arbeit zu bestimmen, wurden FE-Simulationen durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Geometrie der Probe mit einem nanotom s Computertomographen der Firma General Electric vermessen. Die Geometriedaten wurden über die STL-Schnittstelle exportiert, vernetzt und in die Simulationssoftware ABAQUS STANDARD importiert [13]. Über einen Frequency-Step konnten dann die Eigenfrequenzen f der eingespannten Probe abhängig von Dichte (aus den Messungen in Kapitel 6.1.2) und E-Modul E berechnet werden.

Die Auslenkung (stark überzeichnet) bei den ersten drei Frequenzen solch einer Simulation sind beispielhaft in Abbildung 3.20 gezeigt. Für die erste Mode ergibt sich der in Abbildung 3.21 gezeigte lineare Zusammenhang zwischen f und \sqrt{E} . Mit der Steigung der gezeigten Geraden wurde dann für alle Frequenzmesswerte dieser ersten Schwingungsmode der jeweilige E-Modul berechnet.

Der so berechnete E-Modul bei den drei Schwingungsmoden der Probe aus Abbildung 3.20 ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Die geringen Unterschiede im E-Modul zwischen den einzelnen Messungen lassen auf eine sehr genaue Abbildung der Proben in den FEM-Simulationen schließen. Die verblei-

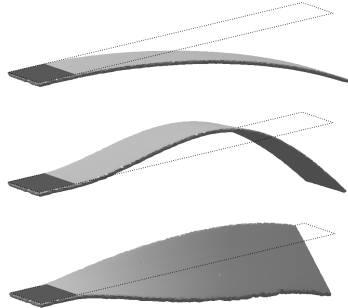


Abbildung 3.20: Verschiedene Schwingungsformen einer einseitig eingespannten freistehenden NiCrAlY-Schicht, FE-Simulation. Oben: Grundschiwingung (1. Mode), Mitte: 1. Oberschiwingung (2. Mode), unten: Torsionsschiwingung (3. Mode).

bende Abweichung lässt sich unter anderem mit einer nicht ideal steifen Einspannung der Schicht erklären, welche bei den verschiedenen Schwingungsmoden aufgrund unterschiedlicher Biegemomente am Ort der Einspannung einen unterschiedlichen Einfluss hat.

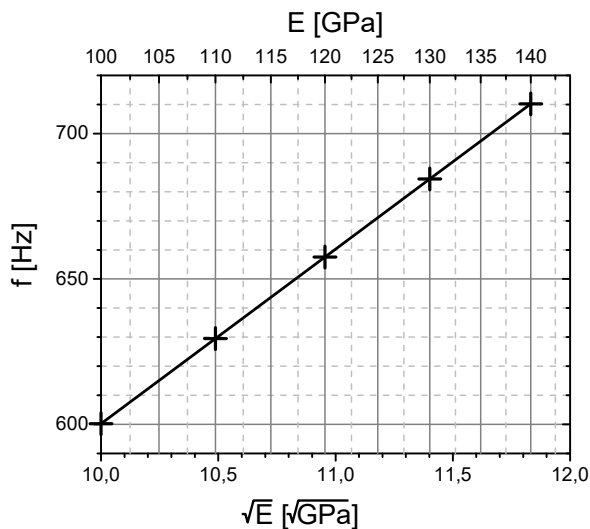


Abbildung 3.21: Lineare Abhängigkeit von f und \sqrt{E} am Beispiel der ersten Schwingungsmode einer NiCrAlY-Schicht mit der Geometrie aus Abbildung 3.20.

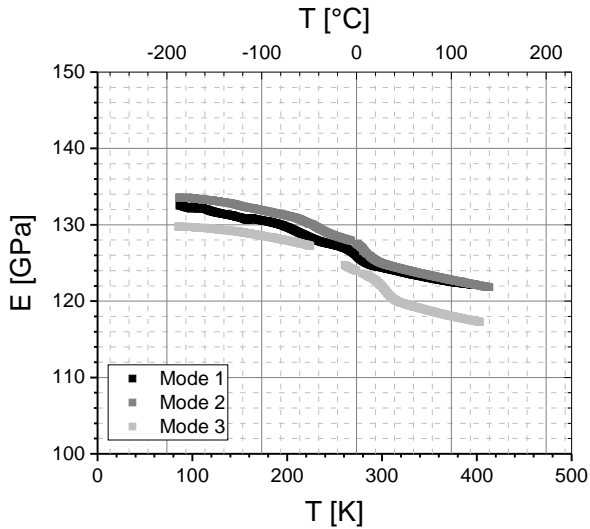


Abbildung 3.22: Vergleich der aus den ersten drei Schwingungsmoden berechneten E-Moduln, gleiche Probe wie in Abbildung 3.20. (Die Unterbrechung der Kurve der 3. Mode kam durch einen Ausfall des Messsystems zustande.)

4

Schichtentwicklung

In Kapitel 2.3.3 wurde bereits ein Überblick über bisherige Ansätze zur Verwendung von Wärmedämmschichten in Raketen-triebwerken gegeben und die wesentlichen Erkenntnisse aus diesen Versuchen herausgearbeitet. Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit ein neues Schichtsystem entwickelt.

Keramische Schichten erwiesen sich bisher aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit bei den hohen Wärmeströmen im Raketentriebwerk als ungünstig, weshalb der Fokus in dieser Arbeit auf metallischen Schichten liegt. Um ohne Rücksicht auf das Substratmaterial eine Wärmedämmschicht auszuwählen, welche den hohen thermischen Lasten standhalten kann, wurde zudem eine Haftvermittlerschicht entwickelt.

4.1 Wärmedämmschicht

Die wesentlichen Anforderungen an die metallischen Wärmedämmschichten sind eine geringe Wärmeleitfähigkeit, eine hohe Schmelztemperatur, eine gute Beständigkeit gegen Heiß-

gaskorrosion sowie eine ausreichende Festigkeit auch bei hohen Temperaturen. Außerdem sollte der Wärmeausdehnungskoeffizient geringer sein als der des Kupfersubstrats, um die hohen Dehnungsdifferenzen aufgrund des hohen thermischen Gradienten zu verringern. Zu Metallen, die diese Anforderungen erfüllen, gehören beispielsweise Nickelbasis- oder Cobalt-Rhenium-Legierungen, die auch schon in der Dissertation von Schloesser [125] vorgeschlagen wurden.

4.1.1 Nickelbasislegierungen

Nickelbasislegierungen zeichnen sich durch hohe Einsatztemperaturen von bis zu 1100 °C, gute Oxidationsbeständigkeit und hohe Festigkeiten bei hohen Temperaturen aus [18]. Viele Legierungen sind für den Einsatz bei hohen thermomechanischen Beanspruchungen in Gasturbinen oder Flugtriebwerken optimiert, ein Maximum an Festigkeit und Kriechbeständigkeit wird dabei von einkristallinen Legierungen erreicht. Diese kommen für den Einsatz als Schichtmaterial aufgrund der komplizierten, feinkörnigen Schichtstruktur jedoch nicht in Betracht. Auch bei polykristallinen Legierungen kann von der Schicht keine vergleichbare Kriechbeständigkeit und Hochtemperaturfestigkeit wie vom Bulkmaterial erwartet werden, da die Korngrenzen einen gewissen Schwachpunkt im ansonsten sehr kriechbeständigen γ/γ' -Gefüge¹ der Nickelbasislegierungen darstellen [122]. Aufgrund der vergleichsweise kurzen Einsatzzeiten im Raketentriebwerk sowie der Tatsache, dass

¹ γ bezeichnet in Übereinstimmung mit der gängigen Fachliteratur den Nickel-Mischkristall, γ' bezeichnet die Ni[Al, Ti, ...]₃-Phase.

die dünnen Schichten eine vergleichsweise geringe Last tragen, können diese Festigkeitsverluste jedoch toleriert werden.

Für die Schichtentwicklung in dieser Arbeit wurde die Nickelbaislegierung Rene 80 [29] (Ni-Cr14-Co9,5-Ti5-Mo4-W4-Al3)² ausgewählt. Diese hat eine Solidustemperatur von etwa 1220 °C, gute Festigkeiten bei hohen Temperaturen und besitzt eine außergewöhnliche Beständigkeit gegen Oxidation und Heißgaskorrosion [29, 109]. Außerdem ist der Wärmeausdehnungskoeffizient ca. 25 % niedriger als der des Kupfersubstrats (Kapitel 6.1.1). Rene80 ist zudem als Beschichtungspulver mit der gewünschten Partikelgröße kommerziell verfügbar und muss nicht als Sonderanfertigung aufwändig hergestellt werden.

4.1.2 Cobalt-Rhenium-Legierungen

Cobalt-Rhenium-Legierungen werden derzeit für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von Nickelbasislegierungen entwickelt. Dabei sind Schmelztemperaturen von bis zu 1700 °C möglich [92, 123]. Um die Legierungen auch bei hohen Temperaturen oxidationsbeständig zu machen, kann Chrom hinzulegiert werden, welches eine dichte Cr₂O₃-Schicht bildet. Die Bildung einer dichten Oxidschicht kann zusätzlich durch Silizium verbessert werden [56, 158]. Für die Beschichtungsversuche in dieser Arbeit wurde nach Überlegungen von Schloesser [125] die experimentelle Legierung Co-Cr23-Re17-Si2 (im Folgenden als CoRe-Legierung bezeichnet) ausgewählt³.

²In allen Teilen dieser Arbeit werden, sofern nicht explizit anders angegeben, stets Angaben in Gewichtsprozent gemacht.

³Diese Legierung ist nicht zu verwechseln mit Co-Cr23-Re17-Si2 (At.-%), welche in der Fachliteratur eingehend untersucht wurde.

4.2 Bond-Coat

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und unterschiedlicher Materialeigenschaften von Kupfersubstrat und Wärmedämmschicht ist es auch bei metallischen Wärmedämmschichten sinnvoll, eine Haftvermittlerschicht zu verwenden.

Eine wesentliche Anforderung an diese Haftvermittlerschicht ist die Verringerung der Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zum Substrat. So können beispielsweise Schädigungen durch Kirkendall-Poren (siehe Kapitel 2.3.2.1) reduziert werden. Außerdem sollte der Wärmeausdehnungskoeffizient sowohl an das Substrat als auch an die Wärmedämmschicht angepasst werden, um Delaminationen aufgrund von thermischen Spannungen zu verringern (siehe Kapitel 2.3.3 und [125]). Eine Möglichkeit, diese Anforderungen zu erfüllen, ist eine Modifikation der bereits von Schloesser verwendeten NiCrAlY-Legierung durch das Hinzulegieren von Kupfer [125].

Der Einfluss von Kupfer auf das Gefüge und die Eigenschaften der NiCrAlY-Legierung wurde in [38, 41, 42] untersucht und eine Legierung für die Haftvermittlerschicht in Raketenbrennkammern ausgewählt. Als vielversprechend erwies sich hier die Legierung Ni-Cu30-Al6-Cr5 (im Folgenden als Ni-CuCrAl⁴ bezeichnet) mit einer kfz- γ/γ' -Mikrostruktur. Die γ -Solvustemperatur liegt bei etwa 1000 °C. Der Wärmeausdehnungskoeffizient dieser Legierung liegt nur etwa $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ unter dem des Kupfersubstrats. Die thermischen Spannun-

⁴In Anlehnung an die gängige Bezeichnung NiCrAlY.

gen an der Grenzfläche Kupfersubstrat/Bond-Coat können mit dieser Legierung folglich verringert werden.

4.3 Gradierte Schichten

Eine weitere Möglichkeit, die thermischen Spannungen an der Grenzfläche Kupfersubstrat/Haftvermittler zu reduzieren, ist die Verwendung von gradierten Schichten. Von Schloesser [125] wurde die Verwendung einer gradierten Kupfer/Chrom-Schicht vorgeschlagen: Ein hoher Kupfergehalt an der Grenzfläche zum Substrat soll hier die Haftung verbessern sowie die thermischen Spannungen reduzieren. Mit steigender Schichtdicke soll der Chromgehalt steigen, so dass bei einem Chromgehalt von 100 % an der Oberfläche ganz auf eine Deckschicht verzichtet werden kann.

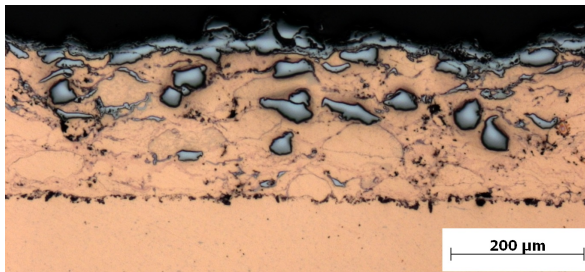


Abbildung 4.1: Querschliff durch eine gradierte Versuchsschicht aus Kupfer und Chrom: Schlechtes Aufschmelzen der Chrompartikel, gleichzeitig Oxidation der Kupferpartikel.

Beschichtungsversuche mit Kupfer und Chrom zeigten jedoch, dass es aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte

von Kupfer und Chrom nicht möglich ist, eine gradierte Cu/Cr-Schicht mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen herzustellen: Die hochschmelzenden Chrompartikel haften beim Beschichten kaum auf der Oberfläche und werden auch nur unregelmäßig in die Schichtstruktur eingebaut (Abbildung 4.1). Eine Erhöhung der Beschichtungstemperatur würde zu einer starken Oxidation der Kupferpartikel führen und ist daher nicht zielführend.

Aufgrund der Probleme mit den gradierten Cu/Cr-Schichten wurde ein neues Konzept entwickelt: Die Kupferschicht wurde direkt mit dem Wärmedämmschichtmaterial gradiert. Dieses Konzept wurde in den studentischen Arbeiten von Kottke [79] und Grohne [60] mit der Rene 80-Wärmedämmschicht näher untersucht. In isothermen sowie Laserzyklierversuchen zeigte sich jedoch, dass dieses Schichtsystem schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen delaminiert und sich aufbeult (siehe Abbildung 4.2). Dies wurde auf eine zu geringe Adhäsion der Schicht aufgrund von Oxidation des Kupfers sowie eine zu geringe Kohäsion der weichen Kupferpartikel zurückgeführt [60]. Aufgrund dieser Schädigungen wurde das Konzept der gradierten Schichten in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

4.4 Schichtdicken

Für die Versuche zur Schichtauswahl und zur Bestimmung der Schädigungsmechanismen wurde zunächst eine Gesamtschichtdicke von 90 µm gewählt. Diese Werte wurden mittels Simulationen in Bäker et al. [14] bestimmt (eine Vergleichs-

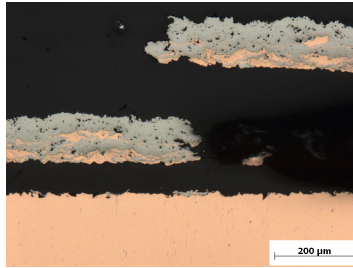


Abbildung 4.2: Aufgebeulte und teilweise abgeplatzte gradier- te Schicht aus Kupfer und Rene80 nach einem Laserzyklus mit 900 °C Oberflächentemperatur und 2 s Haltezeit.

rechnung nach Gleichung 2.10 ergab ähnliche Werte)⁵. Ziel der Auslegung war es, eine maximale Einsatztemperatur für eine nickelbasierte Wärmedämmschicht von 1150 °C nicht zu überschreiten und dennoch die maximale Temperatur im Kupfersubstrat so weit wie möglich zu reduzieren.

Eine optimale Teilschichtdicke von Haftvermittler und Wärmedämmschicht konnte noch nicht bestimmt werden, weshalb in dieser Arbeit verschiedene Schichtdickenverhältnisse getestet wurden.

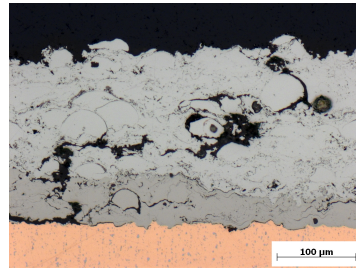
Aufgrund der höheren möglichen Einsatztemperaturen der CoRe-Schicht wurde zusätzlich geprüft, ob entsprechend höhere Schichtdicken umsetzbar sind. Wird angenommen, dass die maximale Einsatztemperatur der CoRe-Legierung aufgrund ihrer höheren Solidustemperatur bei ca. 1350 °C liegt [124], kann nach Gleichung 2.10 eine maximal mögli-

⁵Für die verwendeten Materialparameter siehe Anhang B

che Gesamtschichtdicke von $190\text{ }\mu\text{m}$ berechnet werden⁶. Um die NiCuCrAl-Schicht nicht zu überhitzen, wurde eine Dicke der Haftvermittlerschicht von nur $45\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Mit dieser Konfiguration würde die Wärmedämmschicht eine maximale Temperatur von $1349\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichen, die Haftvermittlerschicht wäre maximal $713\text{ }^{\circ}\text{C}$ heiß.



(a) Makroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche, Markierung zeigt Position des Querschliffs im rechten Bild.



(b) Querschliff an markierter Position im linken Bild.

Abbildung 4.3: Beispiel für Versagen der dicken CoRe-Schicht ($145\text{ }\mu\text{m}$ CoRe auf $45\text{ }\mu\text{m}$ NiCuCrAl Haftvermittler) nach 5 Laserzyklen mit $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur und 2 s Haltezeit: Großflächiges Aufbeulen der Schicht und vertikale Risse im Bereich der Aufbeulung.

⁶Dicke der Kupferwand: 1 mm. Verwendete Wärmeleitfähigkeiten aus folgenden Parametersätzen (siehe Anhang B): CuCr1Zr 1.0, NiCuCrAl 2.0 (wie in [14]) sowie NiCrAlY 2.0 für CoRe (in Ermangelung von Messwerten für CoRe.).

Bei den 190 µm dicken Schichten mit einer CoRe-Wärmedämmschicht wurde jedoch schon in Vorversuchen nach nur wenigen Laserzyklen ein komplettes Versagen der Schicht durch großflächiges Beulen und Abplatzen beobachtet (siehe Abbildung 4.3), weshalb die Möglichkeit einer höheren CoRe-Schichtdicke im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

4.5 Zusammenfassung

Aus den hier betrachteten Schichtkombinationen kommen für weitere Untersuchungen als Wärmedämmschichten die Nickelbasislegierung Rene80 sowie eine Cobalt-Rhenium-Legierung (CoRe) und als Haftvermittlerschicht die neuentwickelte NiCuCrAl-Legierung in Frage. Daraus ergeben sich zwei Konzepte, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher untersucht und miteinander verglichen werden:

Konzept 1

- Ni-Cu30-Al6-Cr5 (**NiCuCrAl**) Haftvermittler
- Ni-Cr14-Co9.5-Ti5-Mo4-W4-Al3 (**Rene80**) Wärmedämmschicht

Konzept 2

- Ni-Cu30-Al6-Cr5 (**NiCuCrAl**) Haftvermittler
- Co-Cr23-Re17-Si2 (**CoRe**) Wärmedämmschicht

5

Schädigungsmechanismen

In Kapitel 4 wurden verschiedene Schichtkonzepte für den Einsatz in Raketenbrennkammern vorgestellt, von denen zwei für weitere Untersuchungen ausgewählt wurden: Eine Nickel-Basis und eine Cobalt-Rhenium-Basis Wärmedämmschicht, beide jeweils auf einem NiCuCrAl-Haftvermittler. Um diese zu testen und ein finales Schichtkonzept auszuwählen, wurden verschiedene thermische (Zyklrier-)Versuche durchgeführt. Zum Einen dienten isotherme Auslagerungsversuche dazu, über einen längeren Zeitraum auftretende Schädigungsmechanismen, wie zum Beispiel Kirkendall-Porosität (Kapitel 2.3.2.1) und Oxidation, aufzuklären. Zum Anderen wurden Laserzyklrierexperimente durchgeführt, um das Schichtverhalten bei Thermoschockbeanspruchung und mit einem hohen Temperaturgradienten zu untersuchen. Das Vorgehen bei diesen Tests ist detailliert in Kapitel 3.2 beschrieben. Für die Schichtauswahl wurden Vergleichsversuche im Laserprüfstand mit jeweils 2 s Haltezeit und verschiedenen Solltemperaturen

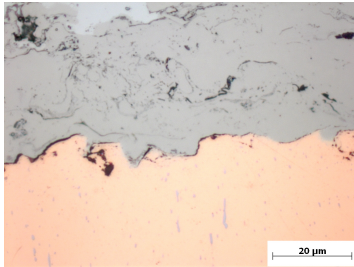
durchgeführt. Isotherme Auslagerungsversuche erfolgten an Atmosphäre mit Haltezeiten von 6 h.

In den thermischen Versuchen in dieser Arbeit wurden im Wesentlichen vier Schädigungsmechanismen beobachtet (siehe Abbildung 5.1):

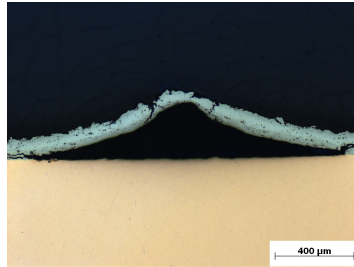
- Delamination an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler
- Aufbeulen (Buckling) des gesamten Schichtsystems
- vertikale Risse in der Schicht
- diffusionsbedingte Kirkenndall-Poren an Schichtgrenzflächen

Eine nennenswerte Schädigung durch Oxidation wurde nicht beobachtet. Die Schädigungsmechanismen werden im Folgenden vorgestellt und mögliche Ursachen erörtert. Anhand der vorgestellten Ergebnisse wird am Ende dieses Kapitels ein geeignetes Schichtsystem für weitere Untersuchungen ausgewählt.

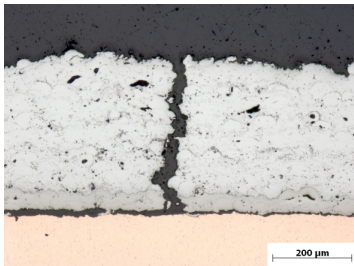
Die Diskussion der beobachteten Schädigungsmechanismen erfolgt hauptsächlich an den 90 μm dicken Schichtsystemen mit NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht. Dabei werden nicht nur die beiden verschiedenen Wärmedämmschichten miteinander verglichen, sondern auch unterschiedliche Teilschichtdicken von Haftvermittler/Wärmedämmschicht: 20 μm /70 μm , 45 μm /45 μm und 70 μm /20 μm . Die gradierten Schichten sowie das 190 μm dicke Schichtsystem aus NiCuCrAl und CoRe wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht, da die Versuchsreihen zur Schichtauswahl aufgrund erheblicher



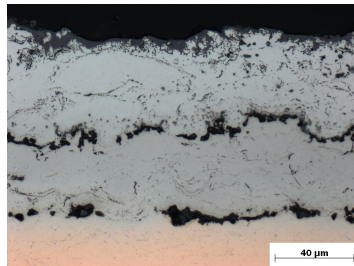
(a) Delaminationsrisse



(b) Buckling



(c) Vertikale Risse



(d) Kirkendall-Poren

Abbildung 5.1: In dieser Arbeit beobachtete Schichtschädigungen. Auszugsweise auch in [43] veröffentlicht, Nachdruck mit Genehmigung von Elsevier.

Schichtschädigung früh abgebrochen wurden (siehe Kapitel 4.3 und 4.4).

5.1 Delaminationsrissbildung

Schon nach dem Beschichtungsvorgang finden sich an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittlerschicht kleine Fehlstellen und Mikrorisse. Diese Risse können durch Abkühlspannungen nach dem Beschichten oder eine niedrige Aufprallgeschwindigkeit und damit schlechter Adhäsion einzelner Partikel entstehen. Diese Risse sind jedoch nur unter hoher Vergrößerung

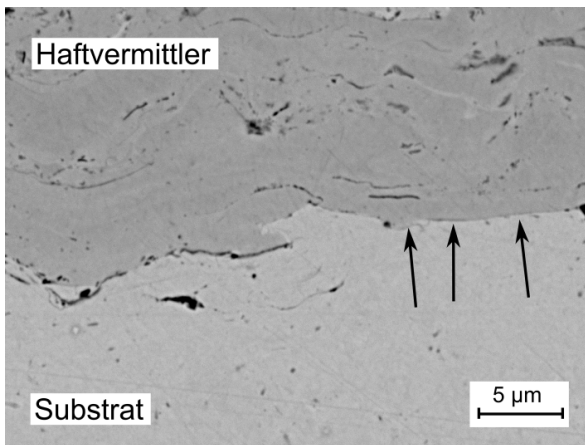


Abbildung 5.2: REM-Aufnahme der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler nach dem Beschichten: Eindeutiger Riss im linken Bildteil, nicht eindeutig identifizierbare Mikrorisse im rechten Teil (Pfeile).

im Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop (REM) sichtbar (Abbildung 5.2) und lassen sich nicht immer zweifelsfrei von dünnen Oxidlamellen abgrenzen. Außerdem kann

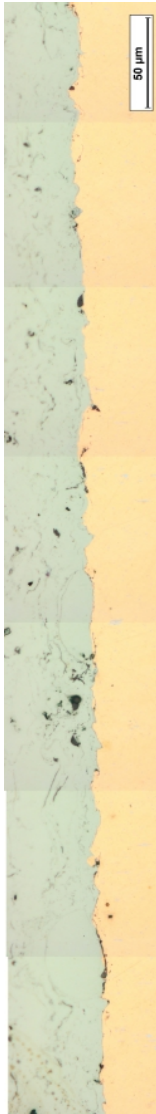
durch die unterschiedliche Härte von Schicht und Substrat beim Poliervorgang eine Kante entstehen, welche unter dem Mikroskop mit einem Riss verwechselt werden kann. Eine Quantifizierung dieser Risse war daher nicht möglich.

Nach thermischer Zyklisierung im Laserversuch konnte bei Temperaturen von ca. 900 °C bis 1000 °C subjektiv eine deutlich höhere Rissdichte beobachtet werden¹. Ein repräsentatives Beispiel dafür ist der in Abbildung 5.3 gezeigte Ausschnitt einer Grenzfläche zwischen Substrat und NiCuCrAl-Haftvermittler. Deutlich zu sehen ist ein langer, aufgeweiteter Riss nach der Laserzyklisierung bei 900 °C Oberflächentemperatur. Dieser Riss wird durch feine Lamellen unterbrochen, an denen die Schicht noch auf dem Substrat haftet.

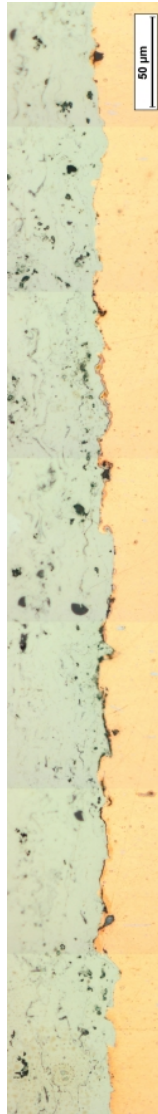
5.1.1 Entstehung und Rissfortschritt

Nach Simulationen von Schloesser [125] können sich Delaminationsrisse im Laserzyklierversuch aufgrund von thermischen Spannungen senkrecht zur Schichtoberfläche bilden. Dieser Effekt wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Schichten sowohl für den Laserversuch als auch für die Raketenbrennkammer in Simulationen bestätigt [14, 39]. Abbildung 5.4 zeigt das Spannungsfeld an der Grenzfläche während des Aufheizens im Laserzyklus. Diese Spannungen bilden sich aufgrund unterschiedlicher thermischer Dehnung von Substrat und Schicht im Rauheitsprofil der Grenzfläche, bedingt durch den Unterschied im Wärmeausdehnungskoeffizienten.

¹Auch abseits dieses Temperaturbereichs wurde eine geringfügig höhere Rissdichte beobachtet. Diese Beobachtung ist jedoch rein subjektiv und kann bei den geringen Unterschieden nicht bei der Auswertung berücksichtigt werden.



(a) Ohne Laserzyklisierung: Feine Delaminationsrisse nach dem Beschichten.



(b) 20 Laserzyklen mit je 2 s Haltezeit bei 900 °C Oberflächentemperatur: Zusammenwachsen von kleinen Delaminationsrissen.

Abbildung 5.3: Panoramaaufnahme der Grenzflächen der Grenzflächen von zwei Laserproben der selben Beschichtungsladung.

Dieser ist bei der CuCr1Zr-Legierung im relevanten Temperaturbereich etwa $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ größer als bei der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht (Kapitel 6.1.1). Dadurch dehnt sich das Substrat stärker aus, und es kommt zu Zugspannungen in den Tälern und Druckspannungen in den Spitzen des Rauheitsprofils der Grenzfläche (siehe Abbildung 2.8). Die Druckspannungen können bei hohen Temperaturen relaxieren, so dass anschließendes Abkühlen aufgrund der stärkeren Kontraktion des Kupfersubstrates zu Zugspannungen in den Spitzen des Rauheitsprofils führt. Diese Zugspannungen können zur Bildung von feinen Mikrorissen oder zu einem Rissfortschritt bereits vorhandener Risse führen.

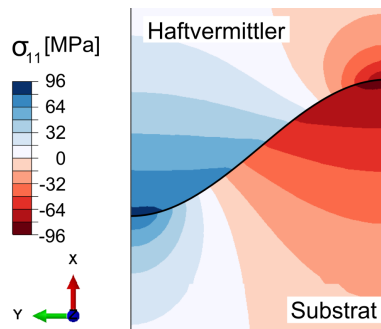


Abbildung 5.4: Simulation der Grenzflächenspannung nach [39] mit neuen Materialparametern (siehe Anhang B). Gezeigt sind die Spannungen senkrecht zur Grenzfläche während des Aufheizzyklus (Grenzflächentemperatur 540 °C).

In den oben genannten Simulationen wurde eine rissfreie Grenzfläche zwischen Substrat und Haftvermittler angenommen [14, 39, 125]. Tatsächlich sind unmittelbar nach dem

HVOF-Beschichtungsprozess² bereits feine Mikrorisse an der Grenzfläche vorhanden (siehe Seite 129). Simulationen von Bäker und Seiler [15] zeigen, dass um die Risspitze dieser bereits vorhandenen Risse bei thermischer Zyklierung ein extremes Spannungsfeld entsteht, welches zu einem Wachstum der Risse auch abseits der Spitzen und Täler im Rauheitsprofil führen kann.

5.1.2 Einfluss der Temperatur und Vergleich der Schichten

Aufgrund des hohen Kontrastes der aufgeweiteten Risse nach der Laserzyklisierung (Abbildung 5.3) ließen sich diese, im Gegensatz zu den feinen Rissen und Oxidlamellen unmittelbar nach dem Beschichten (siehe Seite 129), auch bei geringerer Vergrößerung im Lichtmikroskop beobachten und so quantifizieren (Das Vorgehen wird in Kapitel 3.3.2 erläutert). Hier wurde die Summe aller unter fünffacher Vergrößerung sichtbaren Delaminationsrisse in einem Messbereich durch die Länge des Messbereichs dividiert; das Ergebnis ist für verschiedene Schichten und Oberflächentemperaturen im Laserversuch in Abbildung 5.5 gezeigt. Trotz der Streuung der Messwerte lässt sich ein Maximum der beobachteten Delaminationen bei etwa 900 °C bis 1000 °C beobachten, ein systematischer Einfluss des Wärmedämmschichtmaterials oder der Teilschichtdicke wurde nicht festgestellt.

²Aufgrund der niedrigen Partikelgeschwindigkeiten beim APS-Prozess ist auch bei Schloesser [125] die Anbindung der Schicht an das Substrat vergleichsweise schlecht und damit auch die Mikrorissdichte sehr hoch, siehe auch Mikroskopaufnahmen in [125].

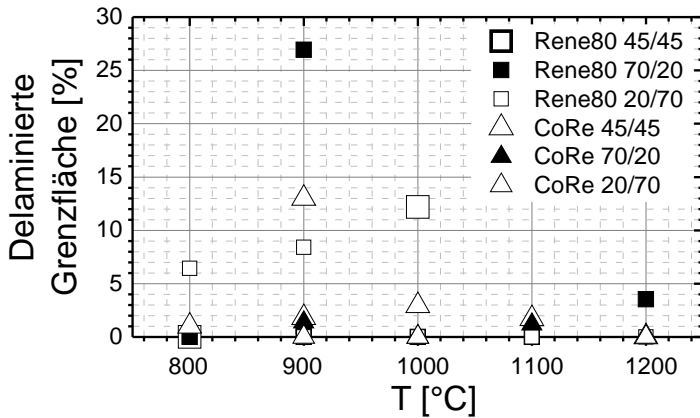


Abbildung 5.5: Anteil der Länge der unter 5-facher Vergrößerung sichtbaren Delaminationsrisse an der gesamten Länge der ausgewerteten Grenzfläche für verschiedene Schichtsysteme mit NiCuCrAl-Haftvermittler nach 20 Laserzyklen und 2 s Haltezeit. Die Materialbezeichnung in der Legende gibt die Wärmedämmschicht an, die Zahlen entsprechen der Dicke der Haftvermittlerschicht/Wärmedämmschicht in μm .

Die maximale Substrat/Haftvermittler-Grenzflächentemperatur während des 2 s-Laserzyklus liegt laut Simulationen einer instrumentierten Probe (siehe Kapitel 7.1.1.2) nur etwa 10 K bis 20 K unterhalb der maximalen Oberflächentemperatur. Unter Berücksichtigung der Messabweichung durch den Emissionsgrad (Abbildung 3.10) liegt das Maximum der in Abbildung 5.5 beobachteten Delaminationsrisse somit bei einer Grenzflächentemperatur von etwa 800 °C bis 900 °C. Simulationen in [39] haben jedoch gezeigt, dass die maximalen

Spannungen während des Aufheizens im Laserversuch schon bei etwa 700 °C auftreten. In einer Nachrechnung der Simulationen mit den in dieser Arbeit ermittelten Materialparameter³ (siehe Abbildung 5.6, durchgezogene Linien) tritt dieses Maximum sogar schon bei einer Grenzflächentemperatur von 500 °C bis 600 °C auf. Demnach durchlaufen alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten diesen Bereich maximaler Grenzflächenspannung. Das unterschiedliche Verhalten hinsichtlich Delaminationsrisse lässt sich folglich nicht allein auf dieses Spannungsmaximum zurückführen.

Eine mögliche Erklärung für den Einfluss der Temperatur auf die Delaminationsrisse liefert die Plastizität der Schichten: In Abbildung 5.6 sind die Grenzflächenspannungen sowohl für ein rein elastisches Materialmodell als auch für ein Materialmodell mit Plastizität eingezeichnet. Oberhalb von etwa 550 °C beginnt das Material an der Grenzfläche zu plastifizieren und die Spannungen verringern sich im Gegensatz zum elastischen Materialmodell zunehmend. Bei anschließender Abkühlung entstehen so auch an der Spitze des Rauheitsprofils Zugspannungen, die zu einem Risswachstum führen können (siehe auch Seite 132 und Schloesser [125]). Da mit zunehmender Temperatur die plastische Verformung zunimmt, werden auch die resultierenden Grenzflächenspannungen beim Abkühlen größer und es werden mehr und breitere Risse beobachtet.

Durch diese wechselseitige Belastung kann mit jedem Zyklus ein erneutes Risswachstum erwartet werden, so dass die Risse zusammenwachsen können (siehe auch Kapitel 2.3.2) und ein großflächig delaminierter Bereich entstehen kann, wie bereits an Abbildung 5.3(b) beobachtet (s. o.).

³Siehe Anhang B

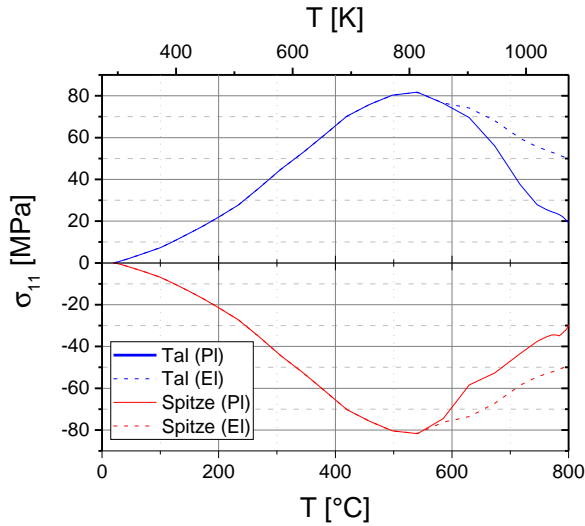
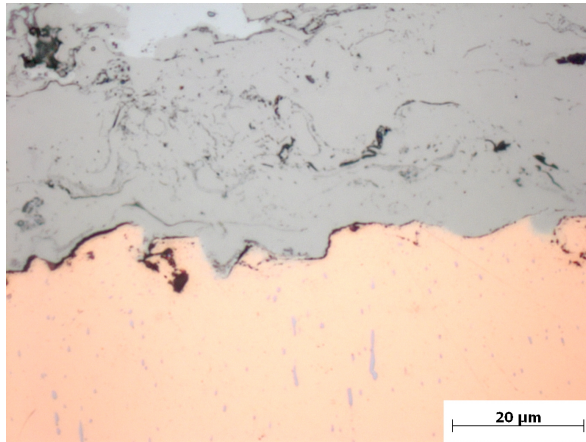
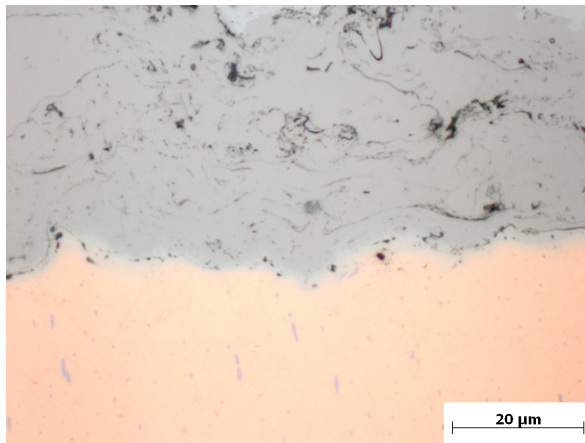


Abbildung 5.6: Simulation der Spannung σ_{11} senkrecht zur Grenzfläche, abhängig von der Grenzflächentemperatur T während des Aufheizens sowohl im Tal als auch an der Spitze des Rauheitsprofils. (El): Elastische Materialmodelle, (Pl): Elastisch-Plastische Materialmodelle. Simulation nach [39], mit neuen Materialparametern.

Trotz hoher zu erwartender plastischer Verformung bei Laserproben mit einer Oberflächentemperatur $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (und damit einer Grenzflächentemperatur $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) werden nahezu keine Delaminationsrisse bei 5-facher Vergrößerung beobachtet (siehe Abbildung 5.5). Die Grenzfläche einer solchen Probe nach Laserzyklisierung mit $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur ist in Abbildung 5.7 im Vergleich zu einer Probe bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur gezeigt. Bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur und damit etwa $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ Grenzflächentemperatur kann schon nach einer akkumulierten Haltezeit von nur 40 s eine verstärkte Interdiffusion von Substrat und Haftvermittler beobachtet werden, welche die Adhäsion der Schicht verbessert und die Risszähigkeit erhöht. Außerdem werden die Differenz im Wärmeausdehnungskoeffizient durch die Interdiffusion verringert und die daraus resultierenden thermischen Spannungen abgeschwächt. So wird ein Rissfortschritt und die Bildung neuer Risse verringert, was den vergleichsweise geringen Anteil der aufgeweiteten Delaminationsrisse bei $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abbildung 5.5 erklärt.



(a) 900 °C Oberflächentemperatur: aufgeweitete Delaminationsrisse.



(b) 1100 °C Oberflächentemperatur: Interdiffusion von Substrat und Haftvermittler.

Abbildung 5.7: Grenzfläche zwischen Substrat und Haftvermittler nach 20 Laserzyklen mit 2 s Haltezeit. Auch in [43] veröffentlicht, Nachdruck mit Genehmigung von Elsevier.

5.2 Buckling

In einigen Laserzyklierversuchen konnte nach mehreren Zyklen ein Aufbeulen der Schicht (Buckling) beobachtet werden (Abbildung 5.8). In isothermen Versuchen hingegen wurde auch nach mehreren Zyklen keine derartige Schädigung beobachtet.

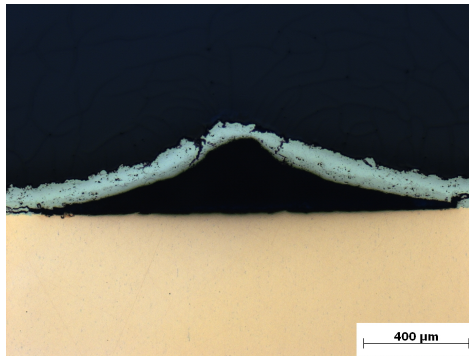


Abbildung 5.8: Buckling am Beispiel einer 45 µm Rene80-Wärmedämmschicht auf 45 µm Haftvermittler nach Laserzyklisierung bei 900 °C Oberflächentemperatur und 10 Zyklen mit je 2 s Haltezeit (Querschliff der Probe in Abbildung 5.9 rechts). Bereits veröffentlicht in [43], Verwendung mit Genehmigung von Elsevier.

5.2.1 Entstehung des Buckling

Das hier beobachtete Aufbeulen entsteht durch eine hohe Druckbelastung parallel zur Schichtoberfläche (d. h. eine hohe

elastisch gespeicherte Energie) bei gleichzeitiger Schwächung der Grenzfläche, beispielsweise durch Delaminationsrisse oder zusätzlich überlagerte Spannungen senkrecht zur Grenzfläche. Überschreiten gespeicherte Energie und Grenzflächenschädigung kritische Werte, beult die Schicht auf (siehe Kapitel 2.3.2).



Abbildung 5.9: Entwicklung des Bucklings am Beispiel einer 45 µm Rene80-Wärmedämmschicht auf 45 µm Haftvermittler während der Laserzyklisierung bei 900 °C Oberflächentemperatur und 2 s Haltezeit nach 5, 6, 7, 8, 9 und 10 Zyklen (von links nach rechts). Bereits veröffentlicht in [43], Verwendung mit Genehmigung von Elsevier.

Die Entstehung des Bucklings ist beispielhaft in Abbildung 5.9 gezeigt. Das erste Bild wurde nach fünf Laserzyklen aufgenommen; während der ersten vier Zyklen war makroskopisch keine Schädigung erkennbar. Die starke Oberflächenoxidation über dem aufgebeulten Bereich lässt auf eine Überhitzung dieses Bereichs schließen, bedingt durch den verringerten Wärmestrom in das Substrat. Anhand der Temperaturmessdaten der Lasersteuerung (Abbildung 3.11) lässt sich der Zeitpunkt der Überhitzung und damit der Delaminationsrissbildung beziehungsweise des Aufbeulens dem Aufheizzyklus zuordnen (siehe auch Erläuterungen auf den Seiten 91 ff.). Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob es zunächst zu einem Delami-

nationsriss kommt, der schließlich zu einer Überhitzung und damit einem Aufbeulen führt oder ob der Delaminationsriss durch das Aufbeulen der Schicht gewachsen ist.

Dass das Buckling während des schnellen Aufheizens im Laserversuch entsteht, erklärt auch, warum in den isothermen Versuchen kein Buckling beobachtet wurde: Hier erfolgt die Aufheizung wesentlich langsamer.

Der Durchmesser des aufgebeulten Bereichs lässt sich anhand der makroskopischen Aufnahmen der Schichtoberfläche bestimmen⁴ und beträgt beispielsweise bei der Probe in Abbildung 5.9 nach dem ersten Zyklus, bei dem ein Aufbeulen beobachtet wurde, ≈ 2 mm. Die entsprechende elastische Dehnung, die für ein Aufbeulen dieser Größe erforderlich ist, kann nach Gleichung 2.12 abgeschätzt werden und beträgt $\approx 1\%$ ⁵. Da in den Simulationen des Laserzyklierversuchs (Kapitel 7.2) jedoch maximale elastische Druckdehnungen in der Größenordnung von nur $0,1\%$ beobachtet wurden (siehe Abbildung 5.10), kann diese Druckdehnung nicht die alleinige Ursache des Buckling sein. Daher wurde hier die Hypothese aufgestellt, dass zunächst ein hinreichend großer Delaminationsriss zu einer starken Aufheizung der Schicht (siehe oben) und damit zu einem Überschreiten der kritischen Dehnung geführt hat.

Bei weiterer Zyklierung der Probe in Abbildung 5.9 entstehen weitere Aufbeulungen, welche teilweise abplatzen und

⁴Eine Überprüfung im Querschliff bestätigte die so gemessenen Durchmesser. Die Vermessung im Querschliff ist jedoch sehr aufwändig und fehlerbehaftet, da für die Bestimmung des Durchmessers bei der Probenpräparation exakt die Mitte der Beule getroffen werden muss.

⁵Dieser Wert kann allerdings nur als Richtwert dienen, da die Berechnung unter der Annahme einer homogenen Schichtzusammensetzung und einer homogenen Dehnungsverteilung über die Probendicke erfolgte.

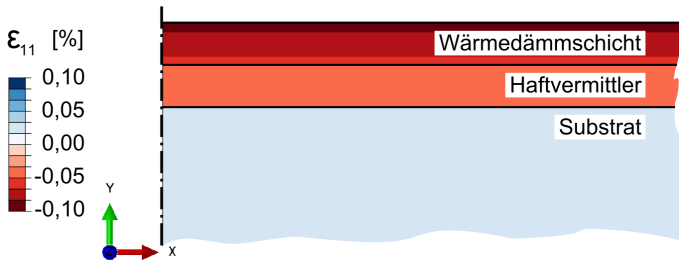


Abbildung 5.10: Maximale elastische Dehnung ε_{11} (x -Richtung) während der Aufheizphase einer Laserprobe mit 900 °C Oberflächentemperatur und 2 s Haltezeit. Simulation eines zweiten Zyklus nach Abbildung 7.7 (ohne Kriechen).

das Kupfersubstrat freilegen. Die bestehenden Beulen wachsen zunächst mit jedem Zyklus, bis sie einen kritischen Durchmesser erreichen und das Wachstum stoppt. Dies kann mit der Tatsache begründet werden, dass der Delaminationsriss zunächst überwiegend in Mode I entsteht. Sobald die Schicht knickt und aufbeult, überlagert sich eine Schubbeanspruchung an der entstandenen Rissspitze, bedingt durch Druckspannungen in der noch nicht delaminierten Schicht (siehe auch Kantendelamination in Kapitel 2.3.2). Daher findet Rissfortschritt nach dem Aufbeulen überwiegend in Mode II statt [69]. Da bei den hier untersuchten Schichten die hohe Grenzflächenrauigkeit für erhebliche Reibung sorgt, stoppt dieser Riss relativ früh. Da bei den gradierten Schichten (Kapitel 4.3) aufgrund der relativ weichen, oxidierten Kupfer/Kupfer-Grenzfläche diese Reibung geringer ausfällt, kann sich der Riss weiter ausbrei-

ten und erzeugt die beobachteten größeren Aufbeulungen mit Durchmessern von 5 mm bis 7 mm [60].

5.2.2 Einfluss der Temperatur und Vergleich der Schichten

Beim nachfolgenden Vergleich der Proben sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Schichten mit unterschiedlichen Teilschichtdicken und Wärmedämmschichtmaterialien unterschiedlichen Chargen entstammen. Es kann bei dem hier gezeigten Untersuchungsumfang nicht ausgeschlossen werden, dass trotz höchster Sorgfalt bei der Beschichtung eine eventuell fehlerhafte Probenvorbereitung⁶ oder Instabilitäten im Beschichtungsprozess zu geringfügig unterschiedlichen Schichthaftungen führen, die die Neigung zum Buckling beeinflussen.

Die Ergebnisse hinsichtlich Buckling der Laserversuche mit 2 s Haltezeit sind in Abbildung 5.11 visualisiert. Auf der horizontalen Achse ist die Oberflächentemperatur der einzelnen Versuche aufgetragen, oberhalb dieser Achse sind alle Schichten mit einem Symbol markiert, welche innerhalb von 20 Zyklen kein Buckling zeigten, unterhalb der Achse finden sich alle Schichten, bei denen Buckling beobachtet wurde. Beim Vergleich der beiden Wärmedämmschichtmaterialien ließ sich kein signifikanter Unterschied im Buckling-Verhalten feststellen. Dies lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass das Buckling von der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler abhängt, welche in beiden Fällen gleich war. Zum anderen sorgen ähnliche Wärmeausdehnungskoeffizienten (Kapitel

⁶Das Sandstrahlen der Substratoberfläche stellt hier einen wesentlichen Schwachpunkt dar, da dieser Prozess manuell durchgeführt wird und daher keine reproduzierbaren Oberflächen erzeugt werden können.

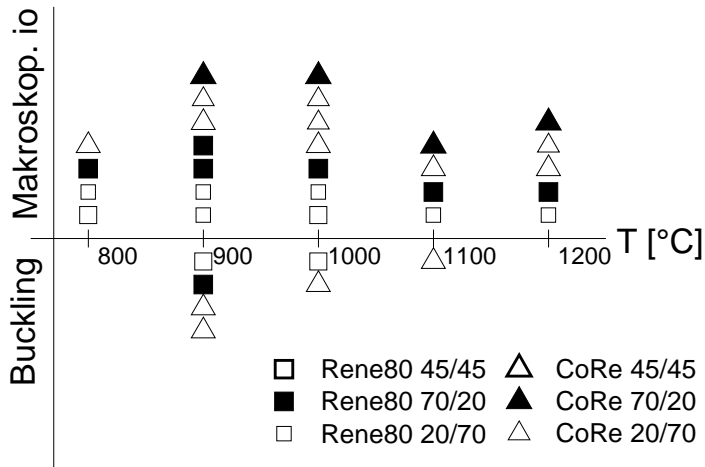


Abbildung 5.11: Auswertung der Laserversuche mit 2 s Haltezeit an 90 μm dicken Schichtsystemen mit NiCuCrAl-Haftvermittler. Oberhalb der horizontalen Achse sind die Schichten aufgetragen, welche innerhalb von 20 Zyklen kein Buckling zeigten, unterhalb die Schichten, an denen innerhalb der ersten 20 Zyklen Buckling beobachtet wurde. Die Materialbezeichnung in der Legende gibt die Wärmedämmschicht an, die Zahlen entsprechen der Dicke der Haftvermittlerschicht/Wärmedämmschicht in μm .

6.1.1) sowie Steifigkeiten (Kapitel 6.2.2) von Rene80 und Co-Re für eine ähnlich hohe elastisch gespeicherte Energie in der Schicht. Auch unterschiedliche Teilschichtdicken von Haftvermittler und Wärmedämmschicht zeigten keine signifikanten Unterschiede im Buckling. Da pro Teilschichtdickenverhältnis und Temperatur jedoch meist nur ein Versuch durchgeführt wurde, kann an dieser Stelle keine nähere Aussage bezüglich optimaler Schichtdicke getroffen werden.

Ein Aufbeulen der Schicht konnte hier hauptsächlich bei Oberflächentemperaturen im Bereich von 900 °C bis 1000 °C beobachtet werden. In diesem Temperaturbereich wurden ebenfalls größere Delaminationsrisse an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler beobachtet (siehe Kapitel 5.1). Diese Risse können zum Einen die Grenzfläche schwächen, zum Anderen kann ein zusammengewachsener Riss zu einer Überhitzung der Schicht und somit zu einem Überschreiten der kritischen elastisch gespeicherten Energie und damit zum Buckling führen (siehe oben). Außerdem entsteht bei höheren Temperaturen eine deutlich ausgeprägte Diffusionszone zwischen Substrat und Haftvermittler (siehe Kapitel 5.1), wodurch die Risszähigkeit erhöht (Plastifizierung in Risspitze) und ein Rissfortschritt bis hin zu einer für das Buckling kritischen Risslänge (Kapitel 2.3.2) erschwert wird.

5.3 Vertikale Risse

Bei den hier beschriebenen Zyklerversuchen und einer Schichtdicke von 90 μm konnten weder in der Rene80-Wärmedämmschicht noch in der CoRe-Wärmedämmschicht vertikale Risse beobachtet werden. Bei Tests außerhalb der hier vorgestellten Versuchsreihe mit höheren Schichtdicken von insgesamt 300 μm mit einer CoRe-Wärmedämmschicht traten zwar bereits nach nur fünf Laserzyklen bei 900 °C vertikale Risse in der Schicht auf [43] (siehe Abbildung 5.12). Da diese jedoch in Verbindung mit großflächiger Delamination beobachtet wurden, kann der genaue Mechanismus der Rissbildung hier nicht identifiziert werden. Bei Betrachtung der Temperatur-

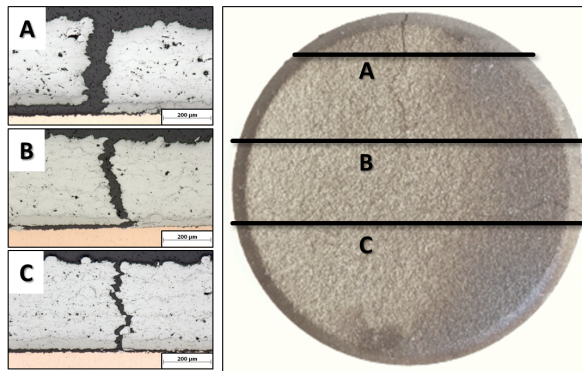


Abbildung 5.12: Vertikaler Riss in einem 300 μm dicken Schichtsystem mit 45 μm Haftvermittlerschicht und CoRe Wärmedämmschicht. Rechts: Probenoberfläche, links: Querschliff an markierten Stellen. Bereits veröffentlicht in [43], Verwendung mit Genehmigung von Elsevier.

verläufe während der Laserzyklisierung (Abbildung 5.13) wird zudem deutlich, dass dem vertikalen Riss eine großflächige Delamination oder ein Aufbeulen vorausgegangen sein muss: Die Temperaturverläufe weisen eine deutlich schnellere Aufheizung der Probenoberfläche während des fünften Zyklus auf, was nur mit einer großflächigen Delamination oder einem Aufbeulen der Schicht und damit einem verringerten Wärmestrom in das Substrat erklärt werden kann. Während der ersten vier Zyklen konnte diese Unregelmäßigkeit im Temperaturverlauf nicht beobachtet werden, ebensowenig wie Vertikale Risse an der Probenoberfläche.

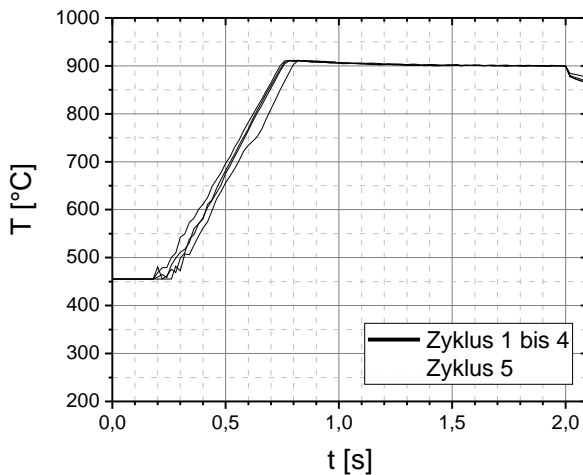


Abbildung 5.13: Temperaturverlauf während der Laserzyklisierung der Probe aus Abbildung 5.12. Beschleunigter Temperaturanstieg während des 5. Zyklus.

Vertikale Risse wurden außerdem in Vorversuchen mit einer einlagigen 110 µm dicken NiCrAlY-Schicht nach Laserversuchen mit längeren Haltezeiten (10 s) und Temperaturen von 1100 °C beobachtet [44]. Gleiche Versuchsbedingungen mit dem in dieser Arbeit untersuchten 90 µm dicken zweilagigen System mit Rene80- und CoRe-Wärmedämmschicht zeigten keinerlei vertikale Risse. Vergleichsversuche mit einer 110 µm dicken NiCuCrAl-Schicht führten auch nicht zur Rissbildung. Da die NiCrAlY-Schicht für die weitere Schichtentwicklung nicht weiter berücksichtigt wurde (Kapitel 4.2), fanden im Rahmen dieser Arbeit keine Versuche mehr zur Aufklärung dieser Rissbildung statt.

5.4 Grenzflächenporosität

Nach Haltezeiten von mehr als einer Stunde, welche in dieser Arbeit nur in isothermen Versuchen erreicht wurden, konnte ab einer bestimmten Temperatur die Bildung von Poren an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftvermittler (Abbildung 5.14) sowie zwischen Haftvermittler und Wärmedämmschicht beobachtet werden.

Diese Porenbildung ist kritisch für die Anwendung in Raketentriebkammern, da die Poren eine erhebliche Schwachstelle darstellen. Sie können zum einen Grenzflächenrisse initiieren (Kapitel 5.1) oder die kritische Energiefreisetzungsrate für einen Rissfortschritt beim Buckling (Kapitel 5.2) herabsetzen. Zum anderen verringert die hohe Porosität die Wärmeleitfähigkeit der Schicht, was im Betrieb eine Verringerung der Wärmeströme und somit eine Erhöhung der maximalen Oberflächentemperaturen zur Folge haben kann.

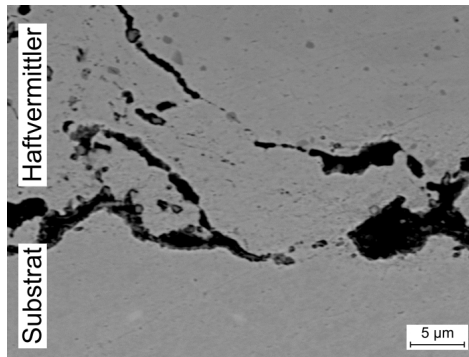


Abbildung 5.14: REM-Aufnahme der Grenzfläche Substrat/NiCuCrAl-Haftvermittler nach 6 h Wärmebehandlung bei 900 °C.

5.4.1 Entstehung der Porosität

Die Poren bilden sich aufgrund des sogenannten Kirkendall-Effekts, hervorgerufen durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Komponenten. Die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit führt zu einem Leerstellenfluss in Richtung des Probenvolumens mit der schneller diffundierenden Komponente (Details siehe Kapitel 2.3.2.1). Diese Leerstellen können an Fehlstellen wie Korngrenzen oder Mikrorissen kondensieren und so Poren bilden. In diesem Fall kondensieren die Leerstellen meist direkt an der Grenzfläche, da dieser Bereich durch plastische Verformung (durch Sandstrahlen des Substrates), Oxidation während der Beschichtung und Mikrorisse (siehe Kapitel 5.1) eine hohe Fehlstellendichte aufweist.

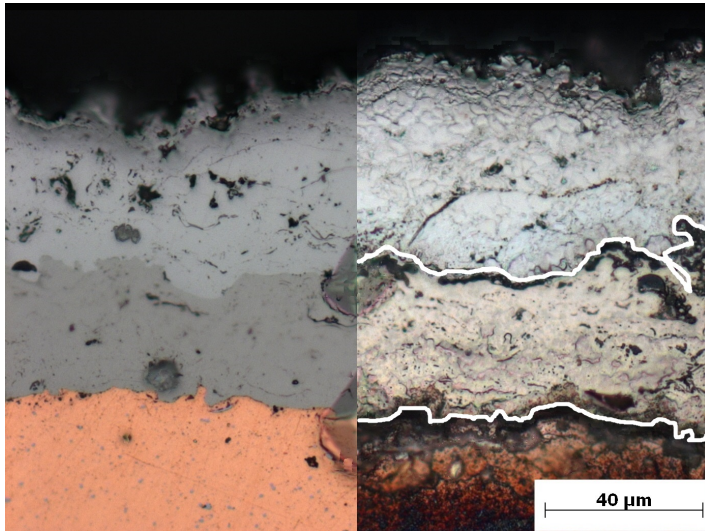


Abbildung 5.15: NiCuCrAl/CoRe-Schicht: Polierte Querschnittsfläche vor (links) und nach (rechts) 1 h Wärmebehandlung bei 900 °C. Die Härteeindrücke an den Grenzflächen dienten zur Orientierung beim Zusammenfügen der Mikroskopaufnahmen. Zur besseren Visualisierung sind die ehemaligen Grenzflächen im rechten Bildteil nachgezeichnet.

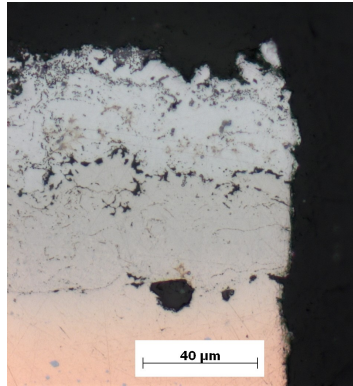


Abbildung 5.16: Diffusionszone Substrat/Haftvermittler nach 1 h plus 2 h Wärmebehandlung bei 900 °C. Die Probenoberfläche rechts im Bild senkrecht zur Zeichenebene wurde vor der Wärmebehandlung plangeschliffen und poliert, die Wärmebehandlung fand unter Schutzgas statt.

Um die schneller diffundierende Komponente zu identifizieren, muss untersucht werden, in welchem Material sich die Poren bilden. Die Porenbildung findet hier direkt an den Grenzflächen statt, welche aufgrund der Interdiffusion nicht mehr zweifelsfrei identifiziert werden können. Um den Ort der Porenbildung dennoch einer bestimmten Schicht zuzuordnen zu können, wurden die Grenzflächen vor der Wärmebehandlung auf einer polierten Querschnittsfläche einer NiCuCrAl/CoRe-Schicht mit einem Nanoindenter markiert. Die polierte Oberfläche wurde daraufhin unter Schutzgas einer Wärmebehand-

lung von 1 h bei 900 °C ausgesetzt⁷. Abbildung 5.15 zeigt die Probe vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung. Der ursprüngliche Grenzflächenverlauf wurde im rechten Bildteil anhand der Mikroskopaufnahme vor der Wärmebehandlung rekonstruiert. Es zeigt sich, dass sich die Poren an der Grenzfläche zwischen NiCuCrAl-Haftvermittler- und CoRe-Schicht im Bereich der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht bilden; an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler findet Porenbildung ausschließlich im Substrat statt. Nach der Theorie des Kirkendall-Effekts (Kapitel 2.3.2.1) bedeutet dies, dass einige Komponenten der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht schneller in die CoRe-Wärmedämmschicht diffundieren als umgekehrt. Außerdem diffundieren die Komponenten des Substrats schneller in die Schicht als die Komponente(n) der Schicht in die entgegengesetzte Richtung. Dies kann durch einen Querschliff senkrecht zur Zeichnungsfläche in Abbildung 5.15 verdeutlicht werden⁸: Die vormals plan polierte Oberfläche (rechts in Abbildung 5.16, senkrecht zur Zeichnungsebene) zeigt aufgrund des Materialflusses durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten eine Aufwölbung der Schicht sowie eine Verjüngung des Substrats innerhalb der Diffusionszone.

Abbildung 5.17 zeigt das Konzentrationsprofil in der Diffusionszone senkrecht zur Grenzfläche Substrat/Haftvermittler, gemessen mit EDX (Kapitel 3.3.3), mit einer 45 µm NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht und einer Rene80- sowie einer CoRe-Wärmedämmschicht. Die Messungen zeigen zunächst, dass im

⁷Bei längerer Wärmebehandlung waren die Härteeindrücke nicht mehr zu erkennen

⁸Zur besseren Visualisierung des Effektes wurde nach der Aufnahme von Abb. 5.15 (rechts) eine zusätzliche Wärmebehandlung von weiteren 2 h bei 900 °C durchgeführt.

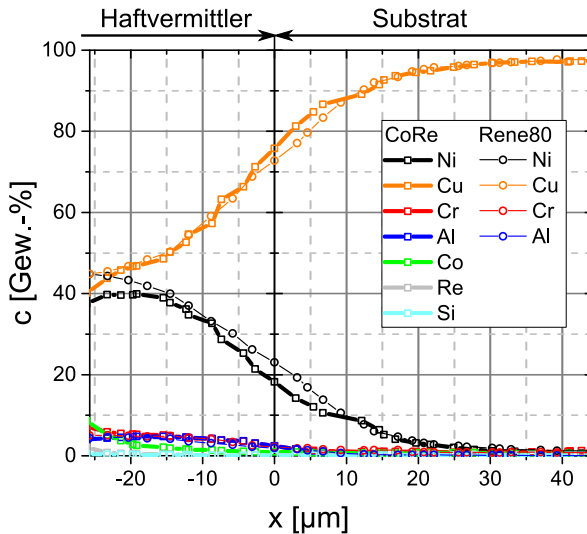


Abbildung 5.17: Konzentrationsprofil in der Diffusionszone Substrat/Haftvermittler nach 6 h Wärmebehandlung bei 800 °C mit CoRe- (dicke Linie) und Rene80- (dünne Linie) Wärmedämmschicht.

wesentlichen Nickel und Kupfer für die Bildung der Kirkendall-Porosität verantwortlich sind, da die Diffusion der anderen Elemente aufgrund der niedrigen Konzentrationen vernachlässigbar gering ausfällt. Des Weiteren zeigen die Messungen, dass die Diffusionszone an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler und damit die Neigung zur Bildung der Kirkendall-Porosität nicht durch die Wärmedämmschicht beeinflusst wird. Die Abweichungen der Cu- und Ni-Konzentration im Bereich der Grenzfläche können durch die Grenzflächenrauigkeit bedingt

sein. Diese führt zu einer variablen Position der Grenzfläche im Bereich der Anregungsbirne des Elektronenstrahls bei der EDX-Messung hinter der Probenoberfläche.

In Abbildung 5.18 ist das Konzentrationsprofil der beiden am stärksten diffundierenden Komponenten Kupfer und Nickel über die gesamte Schichtdicke der Messung an der Rene80-Schicht aus Abbildung 5.17 gezeigt. Dabei wird deutlich, dass das Kupfer in der Haftvermittlerschicht auch 30 μm von der Grenzfläche entfernt noch eine Konzentration von $\approx 40\%$ aufweist, wobei die ursprüngliche Kupferkonzentration des NiCuCrAl-Haftvermittlers bei 30 % lag. Die Konzentration des Nickels im Kupfersubstrat hingegen erreicht im Abstand von 30 μm von der Grenzfläche nur noch eine Konzentration von $\approx 2\%$. Dies zeigt, dass Kupfer wesentlich schneller in die Schicht diffundiert als die Komponenten der Schicht (in diesem Fall im Wesentlichen Nickel) in die entgegengesetzte Richtung, und bestätigt die metallographischen Beobachtungen (siehe oben).

5.4.2 Einfluss der Temperatur und Vergleich der Schichten

Abbildung 5.19 zeigt Schichtsysteme mit einer 45 μm NiCuCrAl-Haftvermittler- sowie 45 μm Rene80- (links) und CoRe- (rechts) Wärmedämmschicht nach 6 h Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen. Nach 6 h bei 800 °C sind an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittlerschicht bereits vereinzelt großflächige Poren sichtbar, bei 900 °C ist die Porosität an der Grenzfläche so hoch, dass kaum noch eine Anbindung der Schicht an das Substrat gegeben ist. An der Grenzfläche Haftvermittler/CoRe-Wärmedämmschicht bilden sich nach 6 h

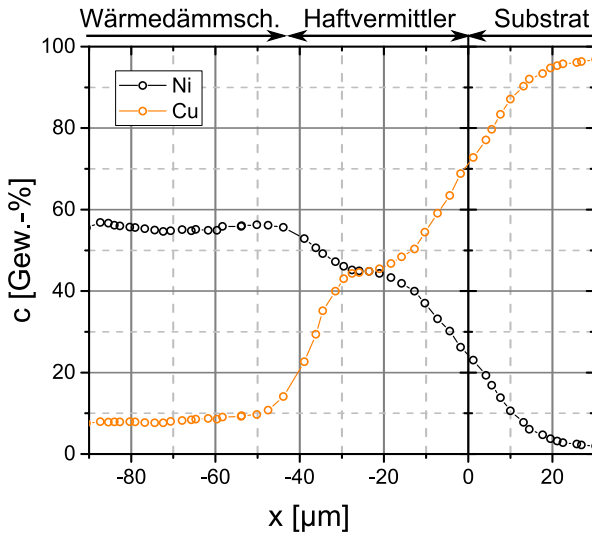


Abbildung 5.18: Konzentrationsprofil von Kupfer und Nickel über die gesamte Schichtdicke nach 6 h Wärmebehandlung bei 800 °C mit Rene80-Wärmedämmschicht (Gleiche Messung wie in Abbildung 5.17).

bei 800 °C ebenfalls vereinzelt Poren, welche bei 900 °C zu einem großflächigen Verbund anwachsen. An der Grenzfläche NiCuCrAl-Haftvermittler/Rene80-Wärmedämmschicht konnten auch bei 900 °C keine Poren im Lichtmikroskop beobachtet werden. Auch bei 1000 °C ist nur eine unwesentliche Porenbildung während der Einsatzzeit von 6 h an dieser Grenzfläche zu erkennen (siehe Abbildung 5.20). Versuche bei höheren Temperaturen wurden aus Sicherheitsgründen nicht durchgeführt, um ein Aufschmelzen des Kupfersubstrats zu verhindern.

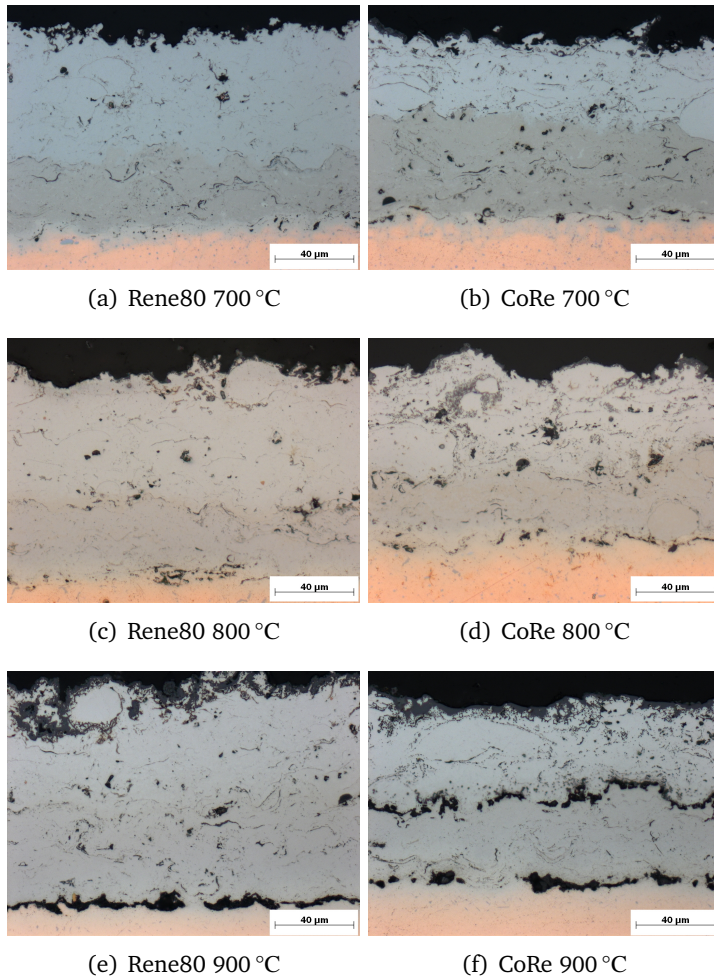


Abbildung 5.19: Unterschiedlich ausgeprägte Grenzflächenporosität in NiCuCrAl/Rene80- (links) und NiCuCrAl/CoRe-Schichten (rechts) nach 6 h Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen. Auszugsweise auch in [43] veröffentlicht, Nachdruck mit Genehmigung von Elsevier.

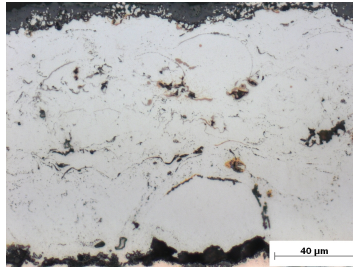


Abbildung 5.20: Rene80-Wärmedämmschicht (oben) und NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht (unten) nach 6 h Wärmebehandlung bei 1000 °C. Die ursprüngliche Haftvermittler/Wärmedämmschicht-Grenzfläche liegt in der Bildmitte.

Um eine Porenbildung während der Einsatzzeit von 6 h zu vermeiden, wurden detaillierte Versuchsreihen durchgeführt, um die maximalen Einsatztemperaturen der Grenzflächen für eine zukünftige Schichtauslegung festzulegen: Die Diffusion an der Grenzfläche zwischen dem Kupfersubstrat und der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht wurde in der Masterarbeit von Groß [59] untersucht, woraus sich eine maximale Grenzflächentemperatur von 750 °C ergibt. Auch die Temperatur der Grenzfläche zwischen NiCuCrAl-Haftvermittler und CoRe-Wärmedämmschicht sollte einen Wert von 750 °C nicht überschreiten (nach detaillierter Untersuchung in [43]). An der Grenzfläche NiCuCrAl-Haftvermittler/Rene80-Wärmedämmschicht konnte selbst bei 1000 °C nur eine geringfügige Porenbildung während der Einsatzzeit von 6 h beobachtet werden (siehe oben), weshalb eine maximal mögliche Ein-

satztemperatur im Hinblick auf Porenbildung an dieser Stelle nicht definiert werden kann.

Die in der Brennkammerwand zu erwartenden Temperaturen wurden im Rahmen der FE-Simulationen in Kapitel 7 bestimmt⁹ und sind in Abbildung 5.21 für den stationären Zustand visualisiert. Die Maximaltemperatur der Substrat/Haftvermittler-Grenzfläche liegt hier mit lediglich $\approx 500^\circ\text{C}$ weit unterhalb der maximalen Einsatztemperatur. An der Grenzfläche Haftvermittler/Wärmedämmschicht wird eine Temperatur von $\approx 770^\circ\text{C}$ erreicht, welche für den Einsatz einer Rene80-Wärmedämmschicht unkritisch ist, bei einer CoRe-Wärmedämmschicht jedoch während der angestrebten Einsatzzeit von 6 h zur Bildung unerwünschter Poren führen kann.

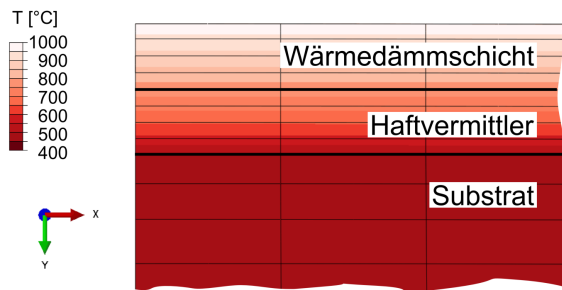


Abbildung 5.21: Simulierte Temperaturen im Brennkammersegment nach Kapitel 7.1.2 im stationären Zustand nach Aufheizen.

⁹Diese Simulationen wurden mit einer Rene80-Wärmedämmschicht durchgeführt, aufgrund fehlender Materialparameter kann jedoch näherungsweise eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit der CoRe-Wärmedämmschicht angenommen werden, weshalb das Temperaturprofil im stationären Zustand das gleiche ist.

Um die Schädigung durch Kirkendall-Poren besser einordnen zu können, wurde zu Vergleichszwecken eine NiCrAlY-Haftvermittlerschicht getestet, die in früheren Untersuchungen von Schloesser [125] bereits für den Einsatz in Raketenantriebswerken untersucht wurde (Kapitel 2.3.3)¹⁰. Bei gleichen Versuchsbedingungen bildeten sich hier bereits nach 6 h bei 700 °C Poren im Substrat (Abbildung 5.22), wohingegen die NiCuCrAl-Schicht nach gleicher Wärmebehandlung keine Poren aufwies (siehe oben). Dieser Unterschied kann mit dem hohen Kupferanteil von 30 % in der NiCuCrAl-Schicht erklärt werden. Der dadurch geringere Konzentrationsgradient an der Grenzfläche zum Kupfersubstrat führt zu niedrigeren Diffusionsgeschwindigkeiten des Kupfers und damit erst bei höheren Temperaturen zu einer Übersättigung des Kupfersubstrats an Leerstellen innerhalb der Glühzeiten von 6 h.

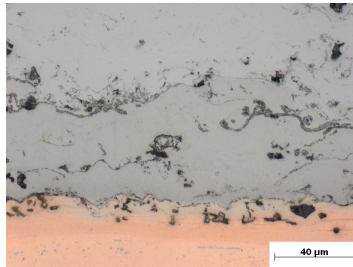


Abbildung 5.22: 45 µm NiCrAlY-Haftvermittlerschicht mit 45 µm Rene80-Wärmedämmschicht nach 6 h Wärmebehandlung bei 700 °C.

¹⁰Bei Schloesser wurde eine APS-Schicht untersucht, in dieser Arbeit eine HVOF-Schicht. Die chemische Zusammensetzung der Schicht ist jedoch die gleiche.

5.5 Auswahl eines Schichtsystems für weitere Versuche

In den vorigen Abschnitten wurden die in Kapitel 4 entwickelten Schichtkonzepte hinsichtlich Schädigung in thermischen (Zyklrier-)Versuchen verglichen. Aus den Versuchsergebnissen soll nun ein Schichtsystem ausgewählt werden, welches für die Anwendung in Raketentriebwerken am ehesten in Frage kommt.

Die gradierten Schichten versagten in den Versuchen schon nach wenigen Zyklen (Kapitel 4), selbst bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, weshalb diese für weitere Versuche nicht weiter berücksichtigt wurden.

Die CoRe- und Rene80-Wärmedämmschichten verhielten sich in den Versuchen weitestgehend ähnlich, nur hinsichtlich der Grenzflächenporosität bietet die Rene80-Schicht Vorteile. Diese kann auch bei Temperaturen an der Grenzfläche Haftvermittler/Wärmedämmschicht von 1000 °C noch über einen Zeitraum von 6 h eingesetzt werden, ohne dass die Grenzfläche nennenswert durch Kirkendall-Poren geschädigt wird. Die CoRe-Wärmedämmschicht hingegen sorgt schon bei Grenzflächentemperaturen von > 750 °C innerhalb von 6 h für eine erhöhte Grenzflächenporosität. Diese Temperatur könnte im Betrieb zwar durch eine dickere Schicht unterschritten werden, was aufgrund der höheren Einsatztemperatur von CoRe im Gegensatz zu Rene80 möglich wäre, Schichten mit entsprechender Dicke versagten jedoch im Laserversuch relativ schnell (Kapitel 4).

Neben dem besseren Verhalten der Rene80-Wärmedämmschicht in den thermischen Versuchen kann zusätzlich der

Anschaffungspreis als Auswahlkriterium herangezogen werden. Dieser beträgt beim CoRe-Beschichtungspulver etwa dem neunfachen des Anschaffungspreises des Rene80-Pulvers (Stand 2015). Aus diesen Gründen wurde für weitere Versuche die Rene80-Wärmedämmschicht ausgewählt.

Zu dem optimalen Schichtdickenverhältnis zwischen Haftvermittler und Wärmedämmschicht kann an dieser Stelle noch keine Aussage getroffen werden, hier sind umfangreichere Untersuchungen, eventuell auch mit höheren Wärmeströmen, notwendig. Daher wurden für weitere Untersuchungen zunächst gleiche Schichtdicken für Haftvermittler und Wärmedämmschicht von jeweils 45 μm ausgewählt.

Für zukünftige Schichtauslegungen für Raketentriebwerke sollte bei der Festlegung des Schichtdickenverhältnisses berücksichtigt werden, dass die Haftvermittlerschicht einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten hat als die Rene80-Schicht. Um die elastisch gespeicherte Energie im Schichtsystem zu verringern und die Gefahr des Bucklings oder vertikaler Risse zu minimieren (siehe Kapitel 5), kann die NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht möglichst dünn ausgeführt werden. Zudem ist die Rene80-Schicht kriechbeständiger als die NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht, was durch eine möglichst hohe Schichtdicke der Rene80-Schicht und eine möglichst dünne NiCuCrAl-Schicht ausgenutzt werden könnte um so die Dehnschwingbreite bei zyklischer Belastung zu verringern. Diese Überlegungen konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit weder durch Simulationen noch experimentell bestätigt werden, weshalb das oben genannte Schichtdickenverhältnis von 45 μm /45 μm zunächst beibehalten wurde.

Zusammenfassend lässt sich folgende optimale Schichtkonfiguration für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auswählen:

45 µm NiCuCrAl + 45 µm Rene80.

5.6 Vergleich mit den Untersuchungen von Schloesser

In vorangegangenen Untersuchungen von Schloesser [125, 126] wurde ein APS-gespritztes Wärmedämmschichtsystem für Raketenbrennkammern getestet, bestehend aus einer NiCrAlY-Haftvermittlerschicht und einer Zirkonoxid-Wärmedämmschicht. Aus den erzielten Testergebnissen wurden neue Schichtentwicklungskonzepte abgeleitet, die in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt und getestet wurden. Um die Leistungsfähigkeit des daraus abgeleiteten Schichtsystems NiCuCrAl-Haftvermittler/Rene80-Wärmedämmschicht beurteilen zu können, wird im Folgenden das Schädigungsverhalten der neuen Schicht mit dem ursprünglichen Schichtsystem von Schloesser verglichen.

Laserversuche mit ähnlichen Parametern führten in der Arbeit von Schloesser [125] auch bei 750 °C Oberflächentemperatur nach nur zehn Zyklen zu einer großflächigen Delamination an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler, wohingegen das Schichtsystem in dieser Arbeit selbst bei 1200 °C Oberflächentemperatur kein derartiges Versagen zeigte. Dafür wurde hier ab 900 °C ein Aufbeulen (Buckling) der Schicht beobachtet. Dieses Versagen kann jedoch nicht mit der Arbeit

von Schloesser verglichen werden, da die Schichten dort im relevanten Temperaturbereich bereits nach weniger als fünf Zyklen delaminierten. Schichten, deren Adhäsion bei Schloesser durch eine Diffusionswärmebehandlung verbessert wurde [46, 125], wurden nur bei Temperaturen $> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ getestet, bei denen auch in dieser Arbeit kein Buckling zu beobachten war.

Da Vergleichsversuche mit einer HVOF-gespritzten NiCrAlY-Haftvermittlerschicht im Rahmen dieser Arbeit eine ähnlich gute Schichthaftung in den Laserversuchen zeigten wie die Versuche mit der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht, kann die verbesserte Schichthaftung im Gegensatz zu den Versuchen von Schloesser im Wesentlichen durch den HVOF-Beschichtungsprozess erklärt werden. Dieser führt im Gegensatz zum APS-Prozess aufgrund höherer Partikelgeschwindigkeiten zu einer deutlich besseren Anbindung der Schicht an das Substrat und damit einer verringerten Fehlstellendichte an der Grenzfläche. Diese Fehlstellen können eine Rissinitiierung begünstigen (siehe Kapitel 5.1), wodurch auch nach wenigen Zyklen eine großflächige Delamination der gesamten Schicht entstehen kann, wie bei Schloesser beobachtet wurde [125].

Obwohl bei Schloesser Diffusionswärmebehandlungen durchgeführt wurden, wird dort nicht von diffusionsbedingten Poren an den Grenzflächen berichtet, lediglich nach isothermen Versuchen mit 50 Zyklen und 0,5 h Haltezeit bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Porenbildung an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler beobachtet. Anhand der von Schloesser in [125] veröffentlichten Mikroskopaufnahmen lässt jedoch auch nach 14 h bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine mit den Ergebnissen in dieser Arbeit vergleichbare Porosität der Grenzfläche nach der Diffusionswärmebe-

handlung erkennen. Diese Porosität kann jedoch nicht eindeutig von den bereits nach dem APS-Beschichtungsprozess vorhandenen Poren und Fehlstellen abgegrenzt werden. Außerdem können diese Fehlstellen die Interdiffusion erschweren, weshalb die Bildung neuer Poren weniger ausgeprägt sein kann.

Bei der APS-gespritzten NiCrAlY-Schicht bei Schloesser wurde gelegentlich eine starke Oxidation des Substrats sowohl an der Grenzfläche zum Haftvermittler als auch an den Korngrenzen in Grenzflächennähe beobachtet. Dies wurde mit einer erhöhten Sauerstoffdurchlässigkeit aufgrund hoher Schichtporosität erklärt. Da die HVOF-Schichten in dieser Arbeit eine weitaus höhere Dichte aufweisen, wurde in den thermischen Versuchen in dieser Arbeit (abgesehen vom unbeschichteten Probenrand sowie im Bereich abgeplatzter Schichten) keine Oxidation des Kupfersubstrats beobachtet.

Des weiteren wurde in den isothermen Versuchen bei Schloesser eine Unterwanderung der Schicht durch Kupferoxide am Probenrand beobachtet [125, 126], die zu einer partiellen Delamination führten. Diese Unterwanderung wurde schon nach zehn Zyklen bei 800 °C mit 0,5 h Haltezeit beobachtet [118]. Zyklische Versuche mit den HVOF-Schichten in dieser Arbeit (10 x 6 h bei 750 °C) zeigten trotz massiver Oxidation des Kupfersubstrats keine Unterwanderung der Schicht, was für eine sehr gute Anbindung an das Substrat spricht.

6

Materialparameter

Um mithilfe von Simulationen die Versagensmechanismen und Belastungen von Wärmedämmschichten in Raketentriebwerken aufkären zu können, müssen hinreichend realistische Materialmodelle der beteiligten Werkstoffe aufgestellt werden. Als Werkstoffe kommen an dieser Stelle in Betracht: Die Substratlegierung **CuCr1Zr** (Kapitel 2.1.1.2), die Haftvermittlerschicht (Kapitel 4.2) **NiCuCrAl** (Ni-Cu30-Al6-Cr5) sowie die Wärmedämmschichten (Kapitel 4.1) **Rene80** (Ni-Cr14-Co9.5-Ti5-Mo4-W4-Al3) und **CoRe** (Co-Cr23-Re17-Si2). Außerdem wird eine **NiCrAlY**-Schicht (Ni-Cr22-Al10-Y1) berücksichtigt, welche auch in einigen früheren Untersuchungen, beispielsweise von Schloesser [125], als Haftvermittler verwendet wurde (Kapitel 2.3.3). Dies erlaubt eine bessere Beurteilung der neuentwickelten NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht. Die NiCrAlY-Schicht wird zudem in der Literatur bereits umfangreich charakterisiert (siehe unten), so dass die Materialparameter in dieser Arbeit mit Literaturwerten verglichen und so die Genau-

igkeiten der verwendeten Messmethoden besser eingeschätzt werden können.

Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht über Literaturquellen für verschiedene Materialparameter der in dieser Arbeit betrachteten Werkstoffe. Die CuCr1Zr-Substratlegierung wurde bereits unter anderem für den Einsatz in Fusionsreaktoren [103] umfangreich charakterisiert. Außerdem wurde diese Legierung von Fassin et al. [32] im Rahmen des Forschungsprojekts TRR40 für den Einsatz in Raketentriebwerken untersucht, wobei mechanische Materialparameter auch bei höheren Temperaturen ermittelt wurden. Für die Rene80-Schicht sind bisher nur Materialparameter für das Bulkmaterial bekannt, für die neuentwickelte NiCuCrAl-Legierung sind keinerlei Literaturwerte verfügbar. NiCrAlY-Schichten sind gängige Haftvermittlerschichten für den Einsatz in Gasturbinen (Kapitel 2.3), weshalb hier umfangreiche Materialparameter zur Verfügung stehen, jedoch überwiegend für plasmagespritzte Schichten.

Aus Ermangelung brauchbarer Materialparameter für die hier verwendeten Schichtmaterialien wurden in dieser Arbeit Messungen an freistehenden Schichten durchgeführt (Kapitel 3.4 ff.). Die darin bestimmten Materialparameter werden im Folgenden im Vergleich mit Literaturwerten (sofern verfügbar) vorgestellt und diskutiert. Aus diesen Daten wurden im Verlauf dieser Arbeit Parametersätze für FEM-Simulationen entwickelt, die parallel zu den Messungen kontinuierlich erweitert und ergänzt wurden. Daher liegen den verschiedenen Berechnungen und Veröffentlichungen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, unterschiedliche Materialparametersätze zugrunde, die sich untereinander meist jedoch nur geringfügig unterscheiden. Eine Übersicht über die Materialparametersätze

ze und die Zuordnung zu den jeweiligen Simulationen findet sich in Anhang B.

Material		Thermophysikalisch	Mechanisch
CuCr1Zr		[1, 103, 163] [28, 150, 151] ^{Cu} [148, 160] ^{Cu}	[1, 10, 166] [32, 34]
NiCrAlY	B S	[151] [17, 101, 114, 115, 145] ^P	– [88] ^{FP} [146] ^{Co}
NiCuCrAl		–	–
Rene80	B S	[29, 109] –	[29, 110] –
CoRe		–	–

Tabelle 6.1: Literaturquellen für verschiedene Materialparameter. B: Bulkmaterial, S: Schicht

^PPlasmagespritzt ^FFlammgespritzt

^{Cu}reines Cu ^{Co}CoNiCrAlY

6.1 Bestimmung der physikalischen Materialparameter

6.1.1 Wärmeausdehnungskoeffizient

Im Folgenden werden Literaturwerte sowie die Ergebnisse der Messungen im Rahmen dieser Arbeit für den Wärmeausdehnungskoeffizienten vorgestellt. Dabei werden stets die über

die Temperatur integrierten Werte betrachtet, um diese später in den Materialmodellen der FEM-Simulationen verwenden zu können [3]. Als Referenztemperatur wurde 20 °C gewählt, in Übereinstimmung mit dem überwiegenden Teil der Literaturquellen. Daten zu anderen Referenztemperaturen oder integrierte Ausdehnungskoeffizienten, die anhand von differentiellen Literaturwerten berechnet wurden, sind gesondert gekennzeichnet.

6.1.1.1 CuCr1Zr

Abbildung 6.1 zeigt Literaturwerte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Substratlegierung CuCr1Zr sowie von reinem Kupfer. Aufgrund der geringen Anteile an Legierungselementen in CuCr1Zr und der daraus resultierenden geringen Phasenvolumenanteile des Cr-Mischkristalls ist kein Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten feststellbar. Daher wurden bei den Materialmodellen für die Simulation bei Temperaturen, bei denen keine Literaturwerte für CuCr1Zr verfügbar waren, die Werte für reines Cu angenommen.

6.1.1.2 NiCrAlY

Die Literaturwerte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten von NiCrAlY-Schichten (Abbildung 6.2) weichen teilweise um bis zu $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ voneinander ab, was durch unterschiedliche Herstellungsverfahren und geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung bedingt sein kann. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der in dieser Arbeit untersuchten NiCrAlY-Schicht (HVOF) liegt etwa im Bereich der gezeigten Literaturwerte.

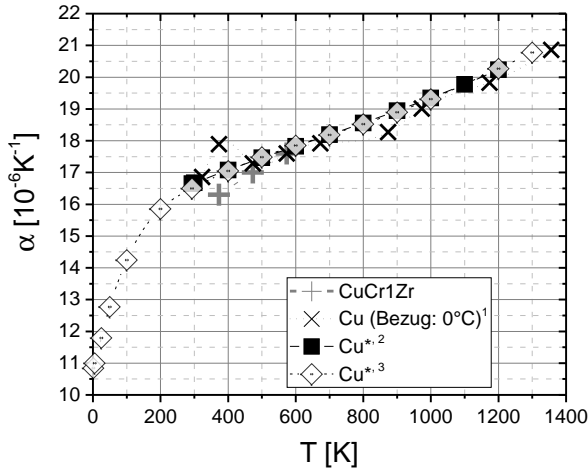


Abbildung 6.1: Verschiedene Literaturwerte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten von CuCr1Zr [1] und reinem Cu. ¹[28], ²[160], ³[150], *Integrierter Wärmeausdehnungskoeffizient aus Literaturwerten errechnet.

Alle NiCrAlY-Schichten weisen einen teilweise starken Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten ab einer Temperatur von etwa 1200 K auf. Dies wird in Taylor et al. [145] durch eine Phasenumwandlung von α -Cr und γ -Ni zu β -NiAl und γ -Ni erklärt. Da β -NiAl und γ -Ni einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten haben als α -Cr (siehe Abbildung 6.3), steigt der Wärmeausdehnungskoeffizient der gesamten Probe mit der Auflösung von α -Cr stark an. Die in dieser Arbeit untersuchte NiCrAlY-Schicht weist ebenfalls bei 1258 K einen Phasenübergang auf, in diesem Fall von α -Cr und γ' -AlNi₃ zu β -

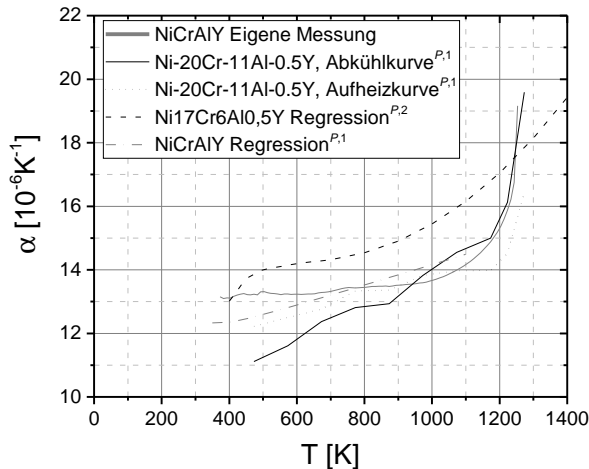


Abbildung 6.2: Wärmeausdehnungskoeffizienten für NiCrAlY-Schichten aus der Literatur und aus eigener Messung. Alle Werte bis auf eigene Messung wurden aus differentiellen Wärmeausdehnungskoeffizienten oder Dilatometer-Rohdaten berechnet.

^PPlasmagespritzt ¹[145] ²[114]

NiAl und γ -Ni [38, 42], welcher den starken Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten erklärt.

6.1.1.3 NiCuCrAl

Mit steigendem Kupfergehalt in binären Nickel-Kupfer-Legierungen steigt auch der Wärmeausdehnungskoeffizient, siehe Abbildung 6.4. Darauf aufbauend wurde der neue NiCuCrAl-Haftvermittler mit einem Kupfergehalt von 30 Gew.-% entwickelt, um die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten

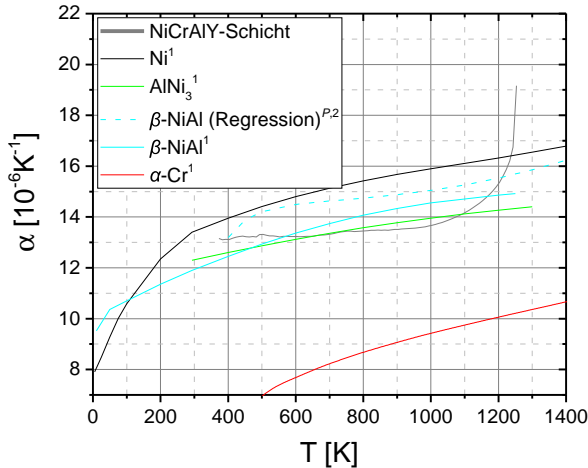


Abbildung 6.3: Vergleich des Wärmeausdehnungskoeffizienten der NiCrAlY-Schicht mit Literaturwerten für die einzelnen Gefügebestandteile sowie eine thermisch gespritzte NiAl-Schicht. Alle Werte bis auf die der NiCrAlY-Schicht wurden aus differentiellen Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnet. ^PPlasmagespritzt ¹[150] ²[114]

zwischen Kupfersubstrat und Haftvermittler zu verringern (siehe Kapitel 4). Der im Rahmen der Legierungsentwicklung [42] gemessene Wärmeausdehnungskoeffizient dieser Legierung liegt im Bereich der gezeigten Nickel-Kupfer-Legierungen und ist wie erwartet größer als der der NiCrAlY-Legierung. Erst bei Temperaturen ab etwa 900 °C steigt dieser stärker an.

Der gemessene Wärmeausdehnungskoeffizient der NiCu-CrAl-Schicht unterscheidet sich nur unwesentlich vom Wärmeausdehnungskoeffizienten des Bulkmaterials (Abbildung 6.4).

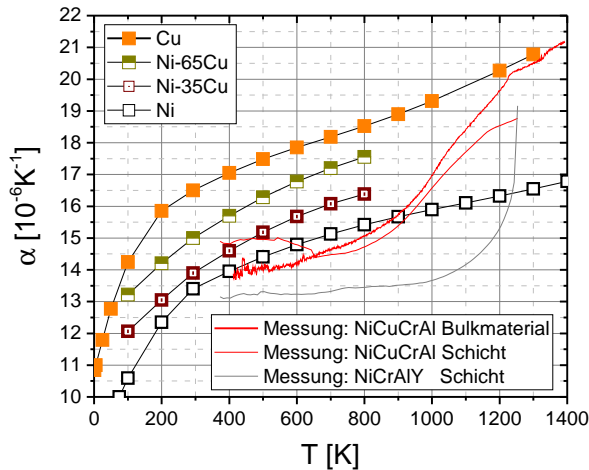


Abbildung 6.4: Wärmeausdehnungskoeffizienten für Kupfer, Nickel und Kupfer/Nickel-Legierungen (aus differentiellen Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnet) [150] sowie der neuentwickelten NiCuCrAl-Legierung in Form von Bulkmaterial [42] und HVOF-Schicht. Im Vergleich dazu Werte der NiCrAlY-Schicht aus Abbildung 6.3.

Die Abweichungen von bis zu ca. $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ können durch die Schichtstruktur bedingt sein, welche neben kleinen Poren auch interne Oxidlamellen aufweist. Außerdem schwanken die Messwerte des Bulkmaterials unterhalb von 600 K stark, was einen Vergleich der Messwerte erschwert. Die Ursache der negativen Steigung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht im Bereich von 500 K bis 700 K wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

6.1.1.4 Rene80

Die Messwerte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Rene80-Schicht stimmen weitestgehend mit den Literaturwerten für das Bulkmaterial überein (siehe Abbildung 6.5). Die gute Übereinstimmung der Messwerte an der HVOF-Schicht und dem Bulkmaterial lässt sich auf die relativ dichte Schichtstruktur bedingt durch den HVOF-Prozess zurückführen.

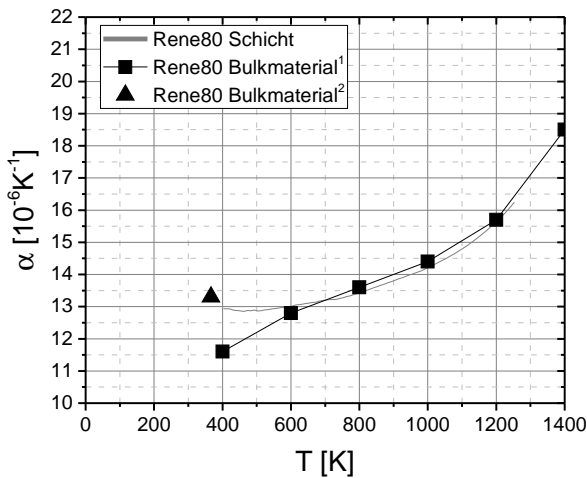


Abbildung 6.5: Wärmeausdehnungskoeffizienten von Rene80 Bulkmaterial und eigene Messung an einer Rene80-Schicht.

¹[109] ²[29]

6.1.1.5 CoRe

In Abbildung 6.6 ist der gemessene Wärmeausdehnungskoeffizient der CoRe-Schicht dargestellt. Dieser entspricht etwa dem

Wärmeausdehnungskoeffizienten der Rene80-Schicht, Abweichungen betragen weniger als $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Literaturwerte waren nicht verfügbar (siehe Tabelle 6.1).

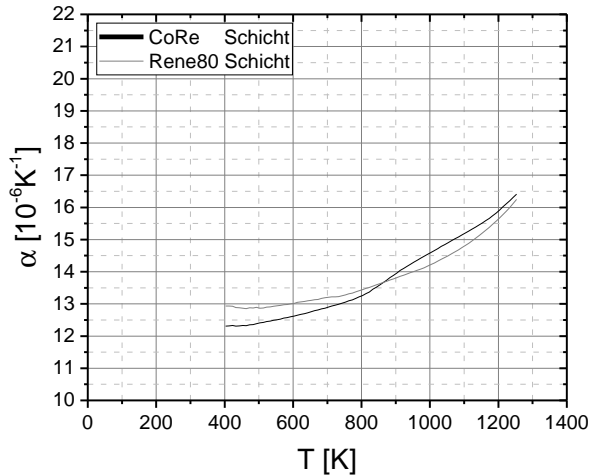


Abbildung 6.6: Wärmeausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschichten CoRe und Rene80.

6.1.2 Dichte

Im Folgenden werden Literatur- und Messwerte für die Dichte des Substrates und der Schichtmaterialien zusammengestellt. Dabei werden keine temperaturabhängigen Werte betrachtet, da die Temperaturabhängigkeit der Dichte durch den Wärmeausdehnungskoeffizienten bestimmt ist.

6.1.2.1 CuCr1Zr

Die Dichte der Substratlegierung CuCr1Zr liegt bei Raumtemperatur bei etwa $8,89 \text{ g/cm}^3$ [103] bis $8,91 \text{ g/cm}^3$ [1].

6.1.2.2 NiCrAlY

Die Dichte der HVOF-gespritzten NiCrAlY-Schicht beträgt $7,2 \text{ g/cm}^3$ und ist nur unwesentlich geringer als die Dichte des Bulkmaterials¹ (siehe Abbildung 6.7). Der geringe Dichteunterschied zwischen Schicht und Bulkmaterial ist durch eine relativ dichte Schichtstruktur mit wenig Oxiden zu erklären. Vergleichswerte für eine VPS-gespritzte Schicht sind aufgrund der fehlenden Oxidanteile (keine Oxidation durch Vakuumprozess) in der Schicht trotz höherer Porosität [16] immer noch ähnlich hoch wie die der HVOF-Schicht, nur die lichtbogenplasmagespritzte Schicht weist aufgrund hoher Porosität und Oxidanteile eine Dichte von lediglich $5,4 \text{ g/cm}^3$ auf.

6.1.2.3 NiCuCrAl

Die am Bulkmaterial gemessene Dichte der NiCuCrAl-Legierung beträgt $8,1 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 6.8). Die höhere Dichte im Vergleich zur NiCrAlY-Legierung lässt sich auf den geringen Aluminiumanteil von nur 6 % zurückführen. Wie schon bei der NiCrAlY-Schicht liegt die Dichte der HVOF-gespritzten

¹Die Messungen am Bulkmaterial wurden an einer Legierung ohne Yttrium (NiCrAl) durchgeführt. Da der Yttriumgehalt in der NiCrAlY-Legierung jedoch nur $\approx 1 \%$ beträgt und das Atomgewicht von Yttrium nur dem 1,5-fachen von Nickel entspricht, ist kein nennenswerter Einfluss des Yttriums auf die Dichte zu erwarten.

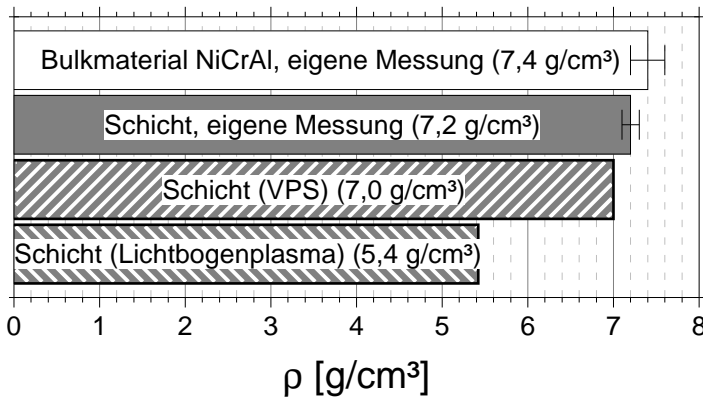


Abbildung 6.7: Messwerte der Dichte von NiCrAl-Bulkmaterial und NiCrAlY HVOF-Schichten sowie Literaturwerte für VPS- [17] und Lichtbogenplasmaschichten [115].

NiCuCrAl-Schicht nur geringfügig unter der des Bulkmaterials, bedingt durch die dichte Schichtstruktur.

6.1.2.4 Rene80

Auch die HVOF-gespritzte Rene80-Schicht besitzt eine Dichte nur knapp unterhalb der Literaturwerte des Bulkmaterials (siehe Abbildung 6.9), bedingt durch die dichte Schichtstruktur.

6.1.2.5 CoRe

Die Dichte der freistehenden CoRe-Schicht beträgt $8,8 \text{ g/cm}^3$, Vergleichswerte in der Literatur oder Messwerte am Bulkmaterial liegen nicht vor.

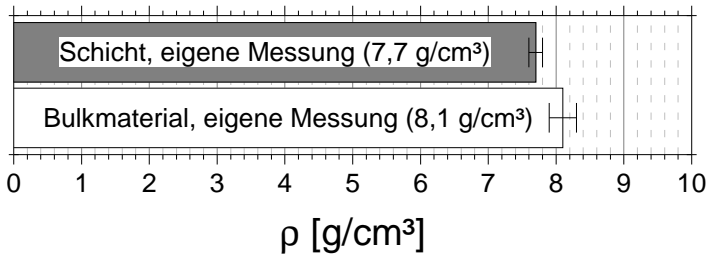


Abbildung 6.8: Messwerte der Dichte der NiCuCrAl-Schicht im Vergleich zum Bulkmaterial.

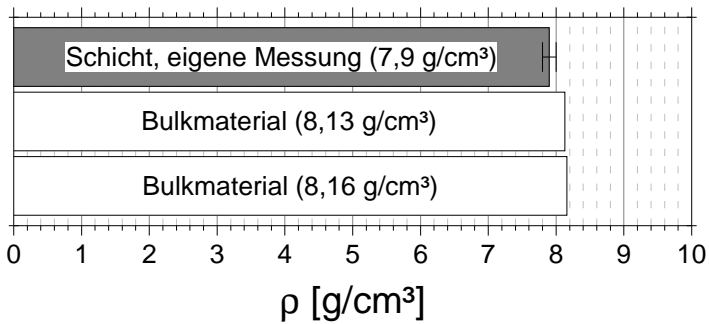


Abbildung 6.9: Messwerte der Dichte der Rene80-Schichten im Vergleich zu Literaturwerten des Bulkmaterials [29, 109].

6.1.3 Spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität der verwendeten Materialien ist insbesondere beim Aufheizen und Abkühlen der Laserproben relevant; bei stationären Prozessen wie dem Wärmedurchgang durch die Brennkammerwand (Kapitel 2.2.4) hat sie keinen Einfluss auf das Temperaturprofil. Bei den Laserversuchen hat aufgrund des vergleichsweise großen Substratvolumens die Wärmekapazität der CuCr1Zr-Substratlegierung einen hohen Einfluss auf das Temperaturprofil in der Probe während des instationären Aufheiz- und Abkühlvorgangs. Aufgrund des vergleichsweise kleinen Schichtvolumens fallen Abweichungen und Fehler der Wärmekapazität der Schicht weniger ins Gewicht.

Die spezifische Wärmekapazität (bezogen auf die Masse) hat jedoch einen großen Einfluss auf die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit in den Laser-Flash-Messungen (siehe Kapitel 3.5.2), da mit diesem Verfahren nur die sogenannte Temperaturleitfähigkeit direkt gemessen werden kann und über die Wärmekapazität die Wärmeleitfähigkeit berechnet wird.

Im Folgenden werden die spezifischen Wärmekapazitäten der Substratlegierung sowie einiger Schichtmaterialien zusammengestellt. Da kaum Literaturwerte für die Schichten verfügbar sind und Messungen an freistehenden Schichten im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich waren, kann nur eine grobe Abschätzung erfolgen.

6.1.3.1 CuCr1Zr

Abbildung 6.10 zeigt die Literaturwerte für die spezifische Wärmekapazität der Substratlegierung CuCr1Zr sowie von rei-

nem Kupfer. Im ausscheidungsgehärteten Zustand unterscheidet sich die Wärmekapazität der Cr- und Zr-haltigen Legierung aufgrund des geringen Anteils an Legierungselementen kaum von der des reinen Kupfers. Nur im lösungsgeglühten Zustand ist die Wärmekapazität der Legierung bei Temperaturen unterhalb von 700 K geringfügig höher als bei reinem Kupfer, bedingt durch die Ausscheidungsreaktion des Chroms im übersättigten Mischkristall.

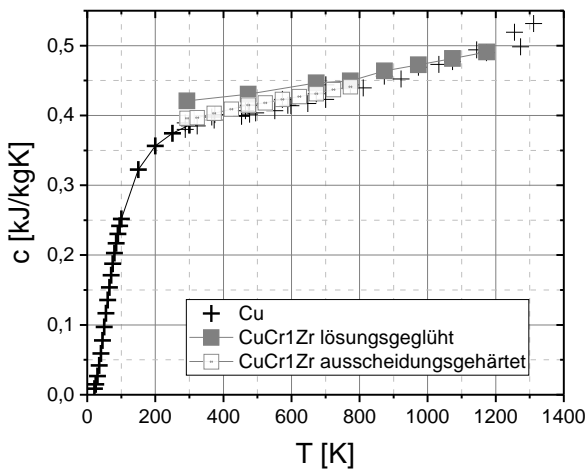


Abbildung 6.10: Spezifische Wärmekapazität von reinem Kupfer [148] sowie CuCr1Zr lösungsgeglüht [163] und ausscheidungsgehärtet [103].

6.1.3.2 Schichten

Da in dieser Arbeit keine verwertbaren Messungen der spezifischen Wärmekapazität der HVOF-gespritzten Schichten durch-

geführt werden konnten, muss auf Literaturwerte für ähnliche Materialien beziehungsweise für das Bulkmaterial zurückgegriffen werden.

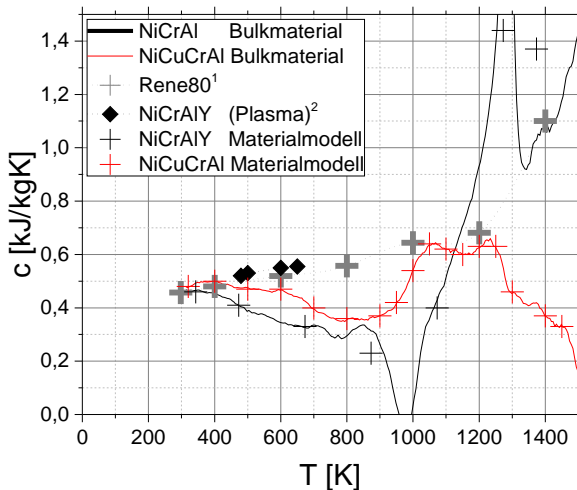


Abbildung 6.11: Wärmekapazität der Schichtmaterialien: Literaturwerte und eigene Messung an NiCrAlY- und NiCuCrAl-Bulkmaterial sowie die für weitere Berechnungen verwendeten Mittelwerte (siehe Datenpunkte „Materialmodell“).
¹[109] ²[17].

Die verfügbaren Werte für die Wärmekapazität der Schichten in dieser Arbeit sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Werte für die NiCrAl- und NiCuCrAl-Legierung wurden im Rahmen der Legierungsentwicklung für die Haftvermittlerschicht in [38, 42] am Bulkmaterial gemessen und dort diskutiert. Die Messkurven zeigen einen unstetigen Verlauf sowie im Falle der NiCrAl-Legierung eine negative Wärmekapazität. Da auch die

Rohdaten der Kalorimetermessung einen negativen Wärmestrom in diesem Bereich zeigen, was für die verwendete Messmethode (siehe Kapitel 3.5.1) untypisch ist, sind die Messwerte wenig vertrauenswürdig, konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verifiziert werden. Dennoch wurden die Messwerte in Ermangelung anderer Daten für die Erstellung der Materialmodelle und die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit verwendet (siehe Datenpunkte „Materialmodell“ in Abbildung 6.11).

Für NiCrAlY liegen Vergleichswerte einer plasmagespritzten Schicht vor, jedoch nur in einem kleinen Temperaturbereich (siehe ebenfalls Abbildung 6.11). Die Wärmekapazität dieser Schicht ist bis zu 50 % größer als die des Bulkmaterials; dieser große Unterschied lässt sich nicht mehr allein mit der Mikrostruktur der Schicht erklären. Die Ursache für diese Abweichung wird vielmehr in Unzulänglichkeiten bei der Messung des Bulkmaterials liegen (beispielsweise wurden nur die Aufheizkurven gemessen).

Für das Rene80-Bulkmaterial sind Literaturwerte für die Wärmekapazität verfügbar, siehe Abbildung 6.11. Im Verlauf der Wärmekapazität erkennt man eine starke Erhöhung der Werte ab Temperaturen von 1200 K, bedingt durch die Auflösung der γ' -Phase ab 1270 K [109].

6.1.4 Wärmeleitfähigkeit

6.1.4.1 CuCr1Zr

Die Wärmeleitfähigkeit der CuCr1Zr-Substratlegierung hängt stark vom Wärmebehandlungszustand ab (siehe Abbildung 6.12). Grund dafür ist eine Übersättigung der Kupfermatrix

mit Chrom und Zirkon im lösungsgeglühten Zustand [163], wohingegen im ausscheidungsgehärteten Zustand nahezu kein Chrom mehr in der Kupfermatrix gelöst ist und die Wärmeleitfähigkeit nur noch knapp unterhalb der von reinem Kupfer liegt.

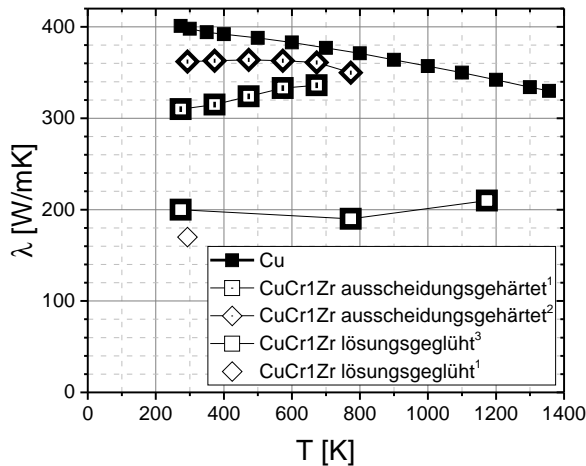


Abbildung 6.12: Wärmeleitfähigkeit von CuCr1Zr in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen im Vergleich zu reinem Kupfer [151].

¹[1] ²[103] ³[163].

Für die Simulationen in dieser Arbeit sind die Wärmeleitfähigkeiten im ausscheidungsgehärteten Zustand relevant, da auch die Kupferliner von Raketentriebwerken ausscheidungsgehärtet werden sowie die Substrate für die thermischen Versuche im ausscheidungsgehärteten Zustand vorliegen. Die Solvustemperatur der Chromausscheidungen liegt mit etwa 950 °C [165] weit oberhalb der maximalen Tempe-

ratur der Kupferlegierung im Raketentriebwerk (siehe Abbildung 5.21), weshalb eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Mischkristallbildung vernachlässigt werden kann.

6.1.4.2 NiCrAlY

Aufgrund der oben genannten Unzulänglichkeiten der Messwerte der Wärmekapazität ist die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit (siehe Kapitel 3.5.2) ebenso fehlerbehaftet. Für NiCrAlY kann dieser Fehler anhand von Literaturwerten verdeutlicht werden.

Abbildung 6.13 zeigt unter anderem Literaturwerte für verschiedene NiCrAlY-Schichten. Zunächst fällt auf, dass die Wärmeleitfähigkeit der VPS-Schicht etwa doppelt so hoch ist wie die der APS-Schichten. Der wesentliche Grund dafür ist der hohe Oxidanteil der APS-Schicht [17]: Da sich die Oxide meist als dünne Schichten zwischen den einzelnen Splats bilden [101], haben diese einen großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schichtoberfläche [27]. Da die in dieser Arbeit untersuchten HVOF-Schichten einen weitaus geringeren Oxidanteil als APS-Schichten haben (Kapitel 2.3.4), ist deren Wärmeleitfähigkeit eher im Bereich der VPS-Schichten zu erwarten.

Die Wärmeleitfähigkeit der in dieser Arbeit betrachteten NiCrAlY-Schicht ist ebenfalls in Abbildung 6.13 dargestellt. Diese wurde aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit auf zwei Arten berechnet: Zum einen mit eigenen Messwerten der Wärmekapazität, zum anderen mit Literaturwerten nach Brandt [17] (Abbildung 6.11), welche entlang des Verlaufs der Rene80-Legierung extrapoliert wurden. Die mit eigenen Messwerten berechnete Wärmeleitfähigkeit liegt hier im Tem-

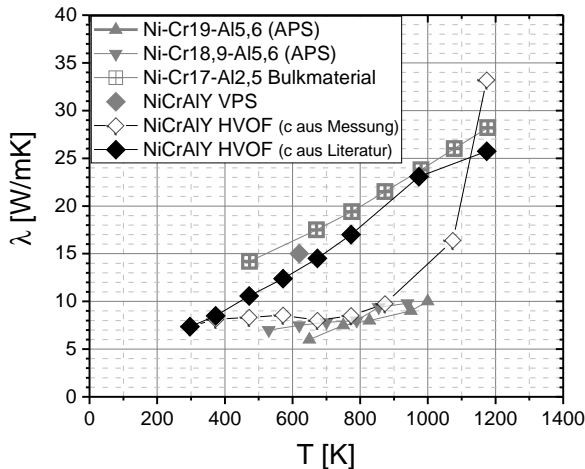


Abbildung 6.13: APS NiCrAl(Y) [17, 101], VPS NiCrAl(Y) [17] und NiCrAl Bulkmaterial [151] sowie eigene Messung der HVOF-gespritzten NiCrAlY-Schicht. Letztere wurde zum einen mit eigenen Messwerten der Wärmekapazität c berechnet, zum anderen mit extrapolierten Literaturwerten nach Brandt [17] (Abbildung 6.11).

peraturbereich von 500 K bis 900 K eher im Bereich der APS-Schichten, was nach oben stehender Diskussion eher nicht der Realität entspricht. Zutreffender ist die anhand der extrapolierten Literaturwerte berechnete Kurve, da hier die Wärmeleitfähigkeit nur geringfügig niedriger als die der VPS-Schicht ist (zumindest bei Temperaturen um 600 K). Der geringe Unterschied lässt sich auf minimale Oxidanteile in der HVOF-Schicht zurückführen. Des Weiteren entspricht der Kurvenverlauf der mit Literaturwerten berechneten Kurve qualitativ eher dem

Kurvenverlauf des Bulkmaterials. Quantitative Unterschiede sind auf die Schichtstruktur sowie die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zurückzuführen.

6.1.4.3 NiCuCrAl

Die Wärmeleitfähigkeit der NiCuCrAl-Schicht im Vergleich zu anderen Nickel-Kupfer-Legierungen mit 30 Gew.-% Kupfer ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeit der Schicht liegt hier deutlich unterhalb der Literaturwerte des Bulkmaterials. Dieser Unterschied lässt sich in der Größe nicht nur mit dem unterschiedlichen Anteil an weiteren Legierungselementen in den Legierungen der Literatur sowie des Oxidanteils in der Schicht erklären, vielmehr scheint auch hier der Einfluss der fehlerhaften Wärmekapazität zu einer unterschätzten Wärmeleitfähigkeit zu führen.

6.1.4.4 Rene80

Die Wärmeleitfähigkeit der Rene80-Schicht im Vergleich zu Literaturwerten des Bulkmaterials ist in Abbildung 6.15 gezeigt. Beide Kurven beruhen zwar auf Berechnungen mit der gleichen Wärmekapazität. Nimmt man jedoch an, dass sich diese zwischen Schicht und Bulkmaterial nicht unterscheidet, können die etwas geringeren Werte der Schicht durch die Schichtstruktur (siehe oben) erklärt werden.

6.1.5 Beurteilung der Messergebnisse

Alle hier gezeigten Messwerte entsprechen weitestgehend den Literaturwerten (sofern verfügbar), nur die Messwerte der

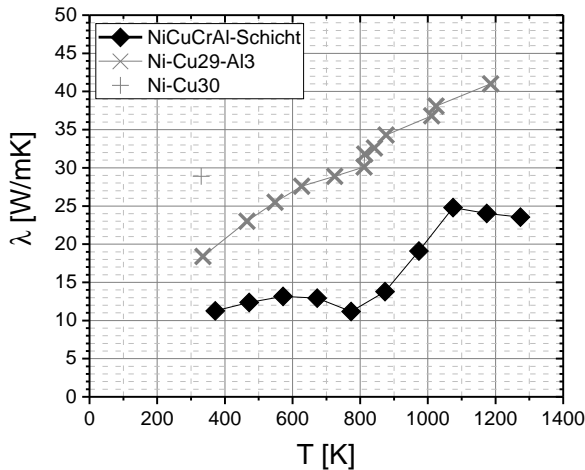


Abbildung 6.14: Messwerte der Wärmeleitfähigkeit der NiCuCrAl-Schicht im Vergleich mit Literaturwerten für verschiedene Ni-Cu-Legierungen [151].

Wärmekapazität und damit auch die berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit sind stark fehlerbehaftet. Dies hat im Wesentlichen Einfluss auf die in den Simulationen berechneten Temperaturen², ein Einfluss auf die zeitlichen Temperaturverläufe ist aufgrund des geringen Schichtvolumens im Vergleich zum großen Substratvolumen vernachlässigbar (siehe Kapitel 6.1.3).

Der quantitative Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die Temperaturen in den Simulationen wurde im Rahmen dieser

²Auch wenn ein vorgegebenes Temperaturprofil an den Probenoberflächen vorgegeben wird, sind die Temperaturen im Inneren der Probe abhängig von den Verhältnissen der Wärmeleitfähigkeiten der Teilschichten und des Substrats.

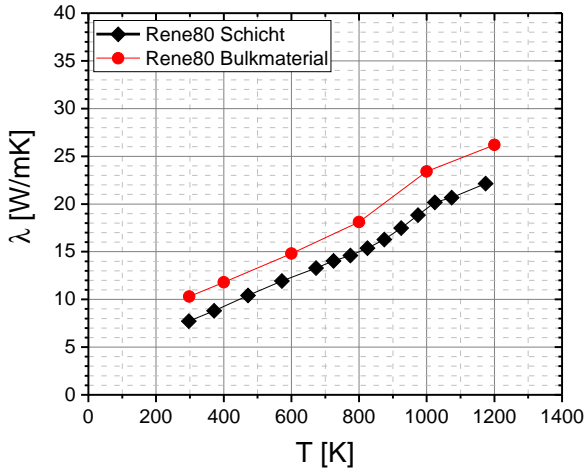


Abbildung 6.15: Messwerte der Wärmeleitfähigkeit der Rene80-Schicht (berechnet mit Literaturwerten für die Wärmekapazität nach [109]) sowie Literaturwerte für das Bulkmaterial (berechnet aus Temperaturleitfähigkeit und Wärmekapazität nach [109]).

Arbeit untersucht und in [39] veröffentlicht. Die Simulationen eines beschichteten Brennkammersegments zeigten, dass Abweichungen der Wärmeleitfähigkeit in den hier beobachteten Größenordnungen zu einer Differenz zwischen realer und berechneter Temperatur von maximal etwa 100 K an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler und 200 K an der Schichtoberfläche führen können³. Diese Abweichungen sind relativ gering im Vergleich zu den hohen Temperaturgradienten in

³Diese Werte gelten für die Simulation mit einem Wärmestrom mittels Wärmeübergangskoeffizienten, wie auch in Kapitel 7 verwendet.

der gesamten Brennkammerwand, wodurch auch die Abweichungen in den berechneten Lasten in der Schicht relativ gering ausfallen: Die Simulationen in [39] zeigten, dass beispielsweise die elastisch gespeicherte Energie durch die oben genannten Abweichungen in der Temperatur nur um etwa $\pm 10\%$ schwankt. Ein Einfluss auf das Vorzeichen der Dehnungen in der Schicht und damit auf die Art der zu erwartenden Schädigung (siehe Kapitel 5) kann ausgeschlossen werden, da sich die mechanische Dehnung im Raketenzyklus aufgrund der Zwängung der Deformation durch den kalten Nickelmantel ohnehin nur im Druckbereich bewegt.

Aufgrund der weitaus geringeren Wärmeströme im Laser-versuch sind ebenso weitaus geringere Abweichungen der simulierten Temperatur zu erwarten. Dadurch fallen die ungenauen Werte der Wärmeleitfähigkeit weniger ins Gewicht als beim Raketenzyklus und spielen bei der Aufklärung der Schädigungsmechanismen im Rahmen dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle. Bei der zukünftigen Auslegung eines Schichtsystems für Raketenbrennkammern sollte dies jedoch vor allem im Hinblick auf eine optimale Schichtdicke unbedingt durch bessere Messmethoden berücksichtigt werden.

6.2 Bestimmung der mechanischen Materialparameter

Um die mechanischen Spannungen, welche aufgrund der hohen thermischen Dehnungen in den Schichten auftreten, quantifizieren zu können und plastisches Fließen zu modellieren, ist eine Bestimmung des E-Moduls und der Fließgrenzen der beteiligten Werkstoffe notwendig. Da diese Materialparameter

zum Teil stark von der Schichtstruktur abhängen [88], müssen zumindest für die Schichten eigene Messungen durchgeführt werden. Literaturwerte sind zwar teilweise vorhanden, können jedoch aufgrund unterschiedlicher Herstellungsverfahren und Schichtstrukturen lediglich als Vergleichswerte zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an freistehenden Schichten dienen.

Da die Schichten als Kontinuum modelliert werden, sind für diese Arbeit nur die Eigenschaften des Verbundsystems aus Schichtwerkstoff, Poren und Oxiden relevant. Es wurden daher Messverfahren ausgewählt, bei denen der komplette Verbund gemessen wurde. Weitere Verfahren wie beispielsweise Nanoindentation führen teilweise zu stark abweichenden Ergebnissen, da hier nur ein vergleichsweise kleines Probenvolumen gemessen wird [88], weshalb diese in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden.

Des Weiteren verhalten sich thermisch gespritzte Schichten in der Regel anisotrop, weshalb die Messverfahren den späteren Anwendungen angepasst werden müssen: Durch die lamellare Schichtstruktur unterscheiden sich die Materialparameter senkrecht zur Schichtoberfläche meist stark von den Eigenschaften in der Ebene parallel zur Schichtoberfläche [88]. Für diese Arbeit relevant sind aufgrund der vorherrschenden Lasten (siehe Kapitel 5) im Wesentlichen die mechanischen Eigenschaften parallel zur Oberfläche, weshalb die Schichten in den hier durchgeführten Versuchen stets in dieser Richtung belastet wurden.

Der E-Modul der Schichten wurde in dieser Arbeit mittels Vibrating-Reed-Messungen, Zugversuchen und Druckversuchen gemessen; die Fließgrenze wurde in Druckversuchen

bestimmt. Vibrating-Reed- und Druckversuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter zu untersuchen. Detaillierte Versuchsbeschreibungen finden sich in Kapitel 3.6.

Die CuCr1Zr-Substratlegierung wurde in der Literatur bereits umfangreich charakterisiert, weshalb diesbezüglich keine Messungen durchgeführt wurden.

6.2.1 E-Modul und Fließgrenze der Substratlegierung CuCr1Zr

Die mechanischen Materialparameter für die CuCr1Zr-Substratlegierung wurden zunächst aus verschiedenen Literaturwerten [1, 10, 166] gemittelt; eindeutige Werte für E-Modul und Fließgrenze waren aufgrund der relativ niedrigen maximalen Einsatztemperatur dieser Legierung nur bis zu einer Temperatur von 773 K verfügbar. Im Laufe dieser Arbeit wurden im Rahmen des Projektes TRR40 von Fassin et al. [32, 34] auch bei höheren Temperaturen Zugversuche durchgeführt und Materialparameter ermittelt. Eine detaillierte Aufstellung der in den Simulationen verwendeten Materialparameter findet sich in Anhang B.

6.2.2 E-Modul der Schichten

6.2.2.1 Vibrating-Reed-Messungen

Die Ergebnisse der Vibrating-Reed-Messungen sind in Abbildung 6.16 für alle vier Schichten gezeigt. Mit steigender Temperatur nimmt der E-Modul in allen Fällen zunächst näherungsweise linear ab, oberhalb von 500 K bis 600 K wird der

E-Modul jedoch wieder größer (Rene80 und NiCrAlY) beziehungsweise bleibt zumindest bis 800 K konstant (CoRe und NiCuCrAl). Die beobachtete Erhöhung des E-Moduls durch Aufheizen ist irreversibel, wie die nahezu lineare Messkurve während der Abkühlung zeigt (siehe dünne Messkurve in Abbildung 6.16).

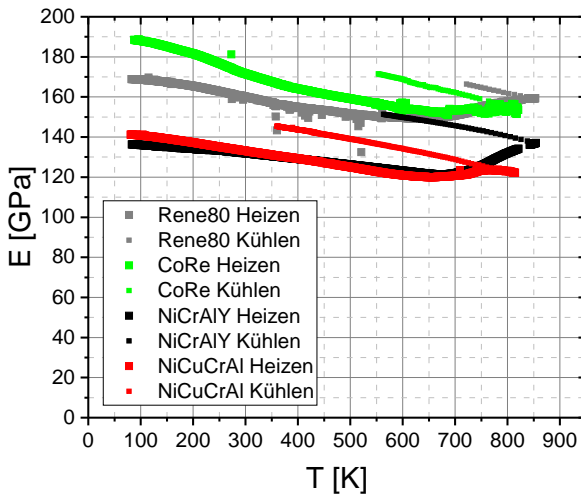


Abbildung 6.16: Vibrating-Reed-Messungen an freistehenden Schichten: Aufheiz- und Abkühlkurven. Einzelne Ausreißer sind durch Resonanzschwingungen der Anlage oder Störungen der Messapparatur zu erklären.

Eine zweite Messung derselben Proben zeigte, dass der oben beobachtete Effekt vollständig ausgeheilt ist (siehe Abbildung 6.17). Die E-Moduln der so gealterten Schichten nehmen nun über den gesamten Messbereich bis 800 K (näherungswei-

se) linear ab. Diese Linearität wurde auch von Khor et al. [77] an zuvor ausgelagerten Schichten beobachtet.

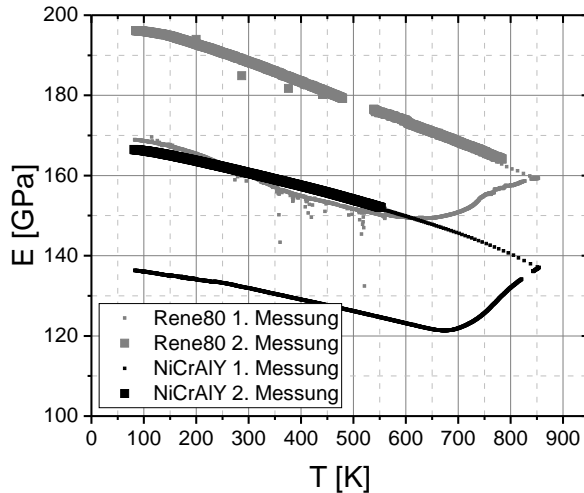


Abbildung 6.17: Vibrating-Reed-Messungen an freistehenden Schichten: Erste und zweite Messung am Beispiel Rene80 und NiCrAlY.

Die Ursache für die Erhöhung des E-Moduls nach dem Aufheizen ließ sich in dieser Arbeit nicht eindeutig aufklären, denkbar wäre jedoch ein Sintern der Schichten und damit ein Schließen feiner Mikrorisse, welche den E-Modul verringern können [78].

6.2.2.2 Druckversuche

Für die in dieser Arbeit verwendeten Schichten NiCuCrAl und Rene80 wurde der E-Modul zusätzlich im Druckversuch be-

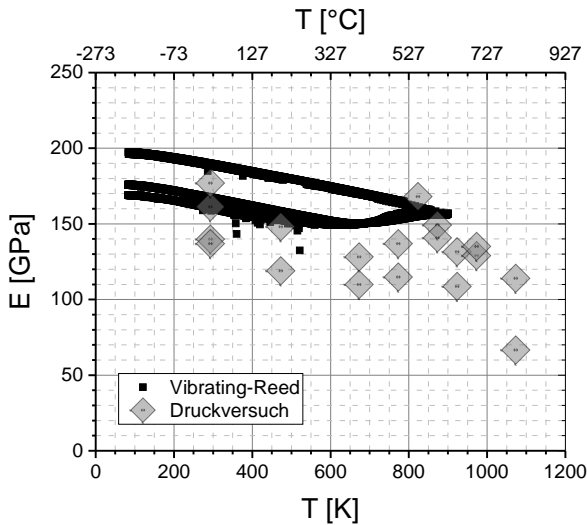


Abbildung 6.18: E-Modul der Rene80-Schicht aus den Druckversuchen im Vergleich zu Vibrating-Reed-Messungen (verschiedene Proben, mehrfach gemessen).

stimmt⁴. Für die Rene80-Schicht ist dieser im Vergleich zu den Vibrating-Reed-Messungen in Abbildung 6.18 gezeigt. Die Werte streuen zwar stark, im Mittel liegen sie jedoch knapp unterhalb der mittels Vibrating-Reed gemessenen Werte. Oberhalb von 700 K kann eine leichte Erhöhung des E-Moduls beobachtet werden, analog zu den Vibrating-Reed-Messungen. Eine weitere Verringerung des E-Moduls, abweichend vom extrapolierten linearen Verlauf bei niedrigeren Temperatu-

⁴Auch von der NiCrAlY-Schicht wurden Druckversuche durchgeführt. Da die Druckdehnung jedoch ungenau gemessen wurde, konnte der E-Modul nicht bestimmt werden.

ren, kann zwar beobachtet werden, wurde aber aufgrund der Streuung der Messwerte nicht weiter untersucht. Bei 1073 K kann außerdem angenommen werden, dass das Kriechen der Schicht im Druckversuch eine entscheidende Rolle spielt. In den Druckversuchen bei 1173 K konnte der E-Modul beispielsweise nicht mehr berechnet werden, da hier im Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgrund des Kriechens kein linearer Bereich mehr beobachtet wurde.

Auch bei der NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht stimmen die E-Moduln aus dem Druckversuch zunächst mit denen der Vibrating-Reed-Messungen überein (Abbildung 6.19). Bei

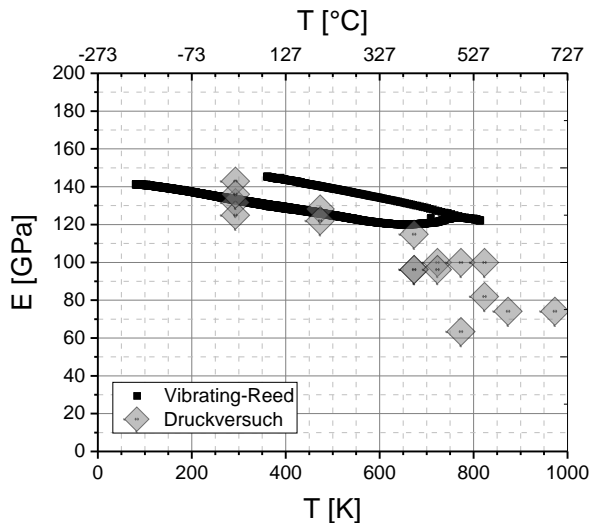


Abbildung 6.19: E-Modul der NiCuCrAl-Schicht aus den Druckversuchen im Vergleich zu Vibrating-Reed-Messungen.

Temperaturen oberhalb von 700 K verringert sich der E-Modul

der Schichten im Druckversuch jedoch im Vergleich zu den Vibrating-Reed-Messungen, was hier ebenfalls mit einsetzen-dem Kriechen erklärt werden kann (siehe auch Abschnitt 6.2.4).

Aufgrund der starken Streuung der Messwerte wurde untersucht, ob die unterschiedlichen Steifigkeiten durch eine ungenaue Prozessführung beim Beschichten bedingt sind. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 6.20 für Rene80 und Abbildung 6.21 für NiCuCrAl die E-Moduln, aufgeteilt nach den Beschichtungschargen (siehe Seite 106), aufgetragen. Hier ist kein Unterschied zwischen den Chargen feststellbar, vielmehr streuen die Messwerte auch innerhalb der Chargen stark. Dies kann auf eine eventuell inhomogene Temperaturverteilung während des Beschichtens im langen Aluminiumsubstrat (siehe Seite 106) zurückgeführt werden. Dadurch könnten sich auch die Schichteigenschaften über die Länge des Substrats ändern, weshalb die daraus hergestellten Proben je nach Entnahmestelle unterschiedliche Eigenschaften aufweisen können.

6.2.2.3 Vergleich der Messwerte

Da die E-Modulmessungen an thermisch gespritzten Schichten stark vom Probenvolumen und der Messmethode abhängen können [88], wurden die E-Moduln der Vibrating-Reed-Mesungen und der Druckversuche mit den in Zugversuchen bei Raumtemperatur ermittelten Werten, Vergleichswerten aus der Literatur sowie E-Moduln des Bulkmaterials aus eigenen Messungen und der Literatur verglichen. Da für die CoRe-Schicht weder Literaturwerte vorliegen, noch Vergleichs-

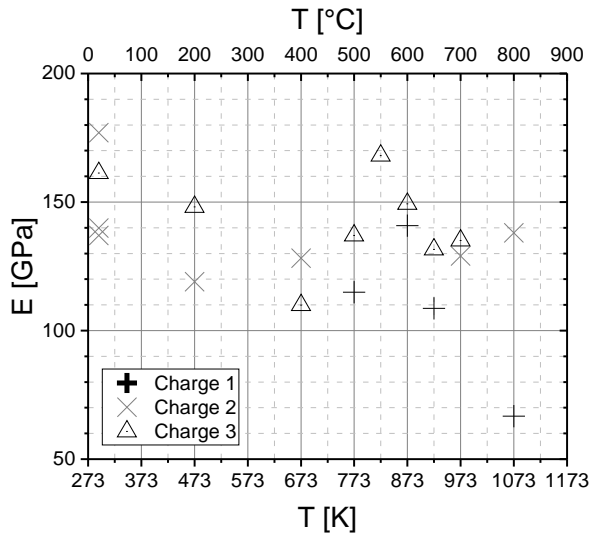


Abbildung 6.20: Im Druckversuch ermittelter E-Modul der Rene80-Schicht: Unterscheidung nach Beschichtungschargen.

messungen im Zug-/Druckversuch durchgeführt wurden, wird diese im Folgenden nicht weiter diskutiert.

NiCrAlY NiCrAlY-Schichten wurden umfangreich von Margandant et al. [88] untersucht. Dabei kamen verschiedene Messmethoden wie beispielsweise Ultraschallmessungen, Nanoindentation, Vierpunktbiegeversuche und DMA (dynamisch mechanische Analyse) zum Einsatz; Details zu den Versuchen finden sich in [88]. Die Schichten wurden mit verschiedenen Verfahren hergestellt, zum Beispiel Flamspritzen, APS und VPS. Als Vergleichsschicht eignet sich hier die VPS-Schicht

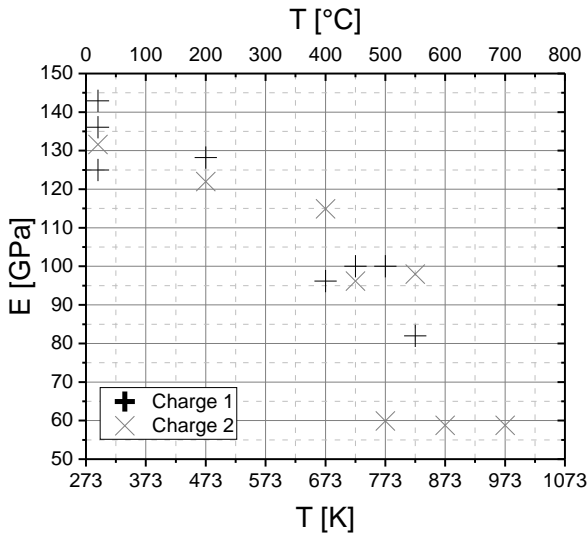


Abbildung 6.21: Im Druckversuch ermittelter E-Modul der NiCuCrAl-Schicht: Unterscheidung nach Beschichtungschargen.

aufgrund ähnlicher Porosität und Oxidanteile wie die in dieser Arbeit hergestellte HVOF-Schicht⁵. Beim nachfolgenden Vergleich der Schichten wurden außerdem nur Messverfahren berücksichtigt, deren Messvolumen die komplette Schicht inklusive Poren und Oxiden umfassen, weshalb die von Margadant et al. [88] mittels Indenterversuchen gemessenen E-Moduln nicht mit einfließen.

⁵Flammgespritzte Schichten weisen aufgrund der geringen Flammgeschwindigkeit von < 100 m/s [101] eine vergleichsweise hohe Porosität auf.

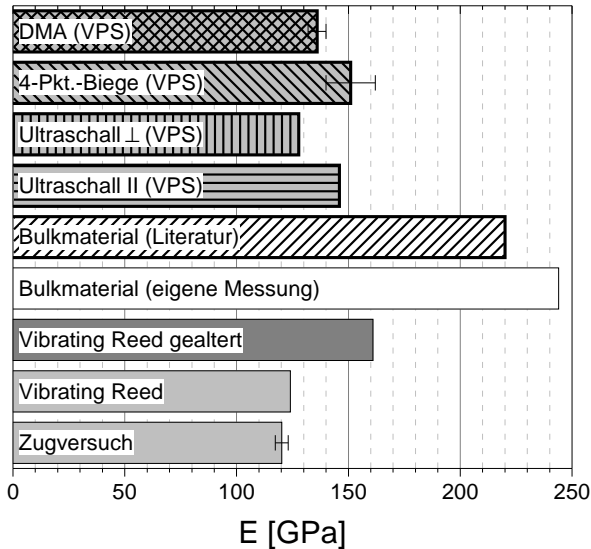


Abbildung 6.22: E-Modul bei Raumtemperatur für NiCrAlY-Schichten: Eigene Messungen an HVOF-Schichten und am Bulkmaterial NiCrAl im Vergleich mit Literaturwerten einer VPS-Schicht und des NiCrAlY-Bulkmaterials [88].

\perp : Senkrecht zu Schichtoberfläche, II: Parallel zu Schichtoberfläche.

Die oben genannten Literaturwerte des E-Moduls sowie Vergleichswerte des Bulkmaterials im Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen E-Moduln sind in Abbildung 6.22 gezeigt. Die Messwerte der HVOF-Schichten (hellgraue Balken) liegen im Mittel etwa 20 GPa unterhalb der Literaturwerte der VPS-Schicht (schraffierte hellgraue Balken), bedingt durch feine Oxidlamellen in der HVOF-Schicht im Gegensatz zur oxidfreien VPS-Schicht. Diese Verringerung des E-Moduls durch interne Oxidlamellen wurde bereits von Kim et al. [78] beobachtet.

Im gealterten Zustand ist der gemessene E-Modul höher als in der Literatur. Bei Margandant et al. [88] wurden die Schichten jedoch nicht ausgelagert oder gealtert, was diesen Unterschied erklärt.

Der Vergleich mit Messungen am Bulkmaterial (weißer und schraffierter weißer Balken) zeigt, wie stark die Schichtstruktur den E-Modul beeinflusst: Dieser ist am Bulkmaterial fast doppelt so hoch wie bei den Schichten. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die mechanischen Materialeigenschaften direkt an den Schichten zu messen, um realitätsnahe Materialmodelle erstellen zu können.

NiCuCrAl Auch bei der NiCuCrAl-Schicht liegen die E-Moduln der Schichten unterhalb des E-Moduls des Bulkmaterials (Abbildung 6.23), dieser Unterschied ist jedoch nicht so hoch wie bei den NiCrAlY-Schichten (siehe oben). Auch die E-Modulerhöhung durch Alterung ist nicht so stark ausgeprägt wie bei NiCrAlY. Dieser Unterschied lässt darauf schließen, dass die NiCuCrAl-Schicht auch unmittelbar nach der Beschichtung eine niedrigere Defektgröße (z.B. Mikrorisse)

aufweist als die NiCrAlY-Schicht, wodurch der E-Modul der Schicht näher an den Werten des Bulkmaterials liegt.

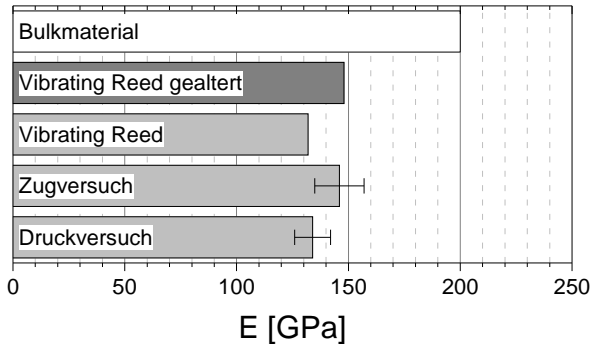


Abbildung 6.23: E-Modul bei Raumtemperatur für NiCuCrAl-Schichten im Vergleich zum Bulkmaterial.

Der E-Modul der NiCuCrAl-Schicht unterscheidet sich zwar je nach Messverfahren, die Unterschiede sind jedoch geringer als beispielsweise bei den Untersuchungen von Margadant et. al. an den NiCrAlY-Schichten [88] (siehe oben). Aufgrund der hohen Streuung der Messergebnisse (siehe Fehlerbalken in Abbildung 6.23) im Vergleich zum Unterschied zwischen den Messverfahren soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Rene80 Abbildung 6.24 zeigt die E-Moduln der Rene80-Schicht bei Raumtemperatur. Auch hier stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Messverfahren im Rahmen der Mess-

wertstreuung⁶ gut überein. Durch die Alterung der Schichten kann hier sogar ein E-Modul von 90 % des E-Moduls des Bulkmaterials erreicht werden, was für eine gute Versinterung der Schicht und eine Schließung von Mikrorissen spricht.

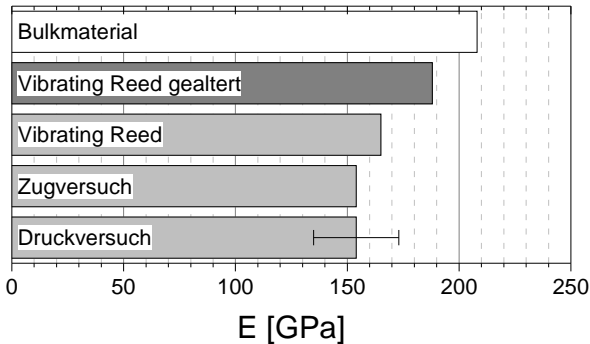


Abbildung 6.24: E-Modul bei Raumtemperatur für Rene80-Schichten, eigene Messungen an HVOF-Schichten im Vergleich mit dem Bulkmaterial nach [29].

6.2.3 Querkontraktionszahl

Die Querkontraktionszahl wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt. Stattdessen wurden Literaturwerte von Taylor et al. [146] verwendet, hier beträgt die Querkontraktionszahl für CoNiCrAlY-Schichten $0,30 \pm 0,03$. Dieser Wert wurde für alle in dieser Arbeit verwendeten Schichten angenommen.

⁶Auch beim Zugversuch streuen die Ergebnisse stark, eine Standardabweichung kann jedoch nicht angegeben werden, da nur zwei Versuche durchgeführt wurden [99].

6.2.4 Plastizität

6.2.4.1 Fließgrenze

Abbildung 6.25 zeigt die Fließgrenze sowie die Festigkeit⁷ der freistehenden Schichten im Druckversuch. Zunächst verlaufen beide Werte mit steigender Temperatur für die jeweiligen Schichten nahezu konstant, bis bei einer kritischen Temperatur die Festigkeit und Fließgrenze rapide abnehmen. Gleichzeitig konnte ein starker Anstieg der Bruchstauchung beobachtet werden (siehe auch Fließkurven in Abbildung 6.27 und Abbildung 6.28). Dies geht einher mit einem Übergang des Versagensverhaltens von spröde unterhalb der kritischen Temperatur zu duktil oberhalb dieser Temperatur, siehe Abbildung 6.26. Die kritische Spröd/Duktil-Übergangstemperatur liegt bei Rene80 bei etwa 700 °C bis 800 °C, bei NiCrAlY bei etwa 600 °C und bei NiCuCrAl bei etwa 500 °C.

Der Spröd/Duktil-Übergang wurde auch in anderen Untersuchungen von Haftvermittlerschichten aus CoNiCrAlY (APS) [146] bei 700 °C oder Pt-modifizierten Nickelaluminiden [100] bei 600 °C beobachtet. Auch Funk et al. [49] beobachteten diesen Übergang bei CoNiCrAl-Schichten in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C. Dieser Übergang wird von Khor et al. [77] mit dem Diffusionskriechen des Nickels erklärt, was auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Schichten übertragen werden kann.

⁷Festigkeit bezeichnet hier die maximale Spannung, die im Druckversuch erreicht wurde. Nach Erreichen dieser Spannung versagten die Proben entweder durch Bruch oder die Spannung fiel aufgrund massiver Deformation der rohrförmigen Proben wieder ab.

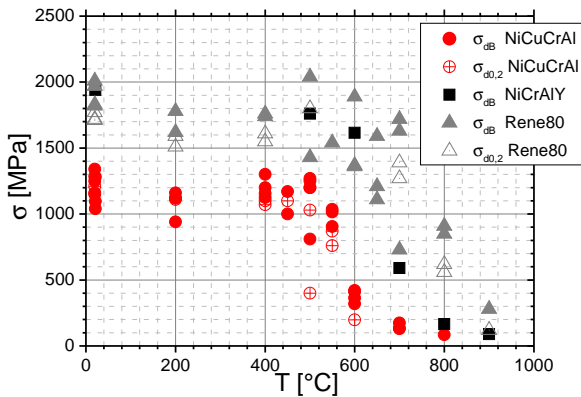


Abbildung 6.25: Druckfestigkeit σ_{dB} und 0,2 %-Stauchgrenze $\sigma_{d0,2}$ der freistehenden Schichten. Aufgrund der fehlerhaften Dehnungsmessung wurde $\sigma_{d0,2}$ bei NiCrAlY nicht ausgewertet.

Die Duktil/Spröd-Übergangstemperatur ist insbesondere bei der Beurteilung der Schichten hinsichtlich Rissempfindlichkeit von Bedeutung. Schichten, die bei hohen Temperaturen einer Zugbelastung ausgesetzt sind, plastifizieren anstatt zu reißen, wohingegen Zugbelastungen unterhalb der Übergangstemperatur eine erhöhte Rissgefahr darstellen. Auch bereits vorhandene Risse können durch Plastifizierung in der Risspitze oberhalb der Übergangstemperatur an einem weiteren Fortschreiten gehindert werden. Die hier beobachteten Übergangstemperaturen liegen unterhalb der Einsatztemperaturen der Schichten im Raketentriebwerk und in den Laserversuchen (Kapitel 7), sodass eine Rissempfindlichkeit überwiegend während der Aufheiz- und Abkühlphasen zu erwarten ist.

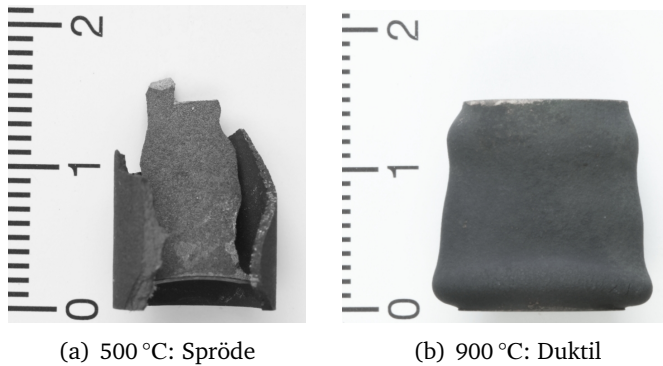


Abbildung 6.26: Unterschiedliches Bruchverhalten einer freistehenden Rene80-Schicht im Druckversuch bei verschiedenen Temperaturen.

Die Spröd/Duktil-Übergangstemperatur liegt im Falle der Rene80-Schicht bei einer homologen Temperatur von etwa $\approx 0,7$, bei NiCuCrAl bei einer homologen Temperatur von nur $\approx 0,5$. Dieser Unterschied kann mit der hohen Kriechbeständigkeit der Rene80-Legierung⁸ durch einen hohen γ' -Anteil⁹ erklärt werden [122]. Die NiCuCrAl-Legierung weist

⁸Das Kriechen der Schichten geschieht auch durch ein Abgleiten der Splats, aufgrund der mechanischen Verklammerung der langgezogenen Splats können diese jedoch nicht ohne plastische Verformung aneinander abgleiten. Daher wird die Kriechbeständigkeit bei gleicher Schichtstruktur durch die Kriechbeständigkeit des Schichtmaterials bestimmt.

⁹Durch den hohen Wärmeeintrag beim HVOF-Prozess und damit langsame Abkühlung der Schicht kann eine Ausscheidung von γ' schon während des Beschichtens erwartet werden, spätestens jedoch beim langsamen Aufheizen der freistehenden Schichten im Strahlungssofen der Druckprüfmaschine.

zwar auch ein γ/γ' -Gefüge auf, jedoch mit einem sehr hohen Kupferanteil auch in der γ' -Phase [38, 42]. Dies kann zu einer vergleichsweise geringen Gitterfehlpassung und damit zu einer geringeren Verfestigung durch die γ' -Ausscheidungen führen. In [38] wurde der Einfluss von γ' auf die Härte der NiCuCrAl-Legierung untersucht: Hier zeigte sich durch die Ausscheidung von γ' eine Erhöhung der Härte von lediglich $\approx 10\%$ im Gegensatz zum lösungsgeglühten Zustand.

Vergleichswerte in der Literatur liegen für die hier untersuchten Rene80- und NiCuCrAl-Schichten nicht vor. Nur das Rene80 Bulkmaterial wurde beispielsweise von Rahmani et al. [110] bei hohen Temperaturen untersucht. Hier wird bei 871°C eine Dehngrenze von $\approx 570\text{ MPa}$ gemessen. Dieser Wert liegt oberhalb des nach Abbildung 6.25 linear interpolierten Werts für die Rene80-Schicht von $\approx 300\text{ MPa}$. Dieser Unterschied ist bedingt durch die feinkörnige, komplizierte Schichtstruktur und dadurch erhöhtes Korngrenzgleiten [122] sowie durch ein Abgleiten der Splats in der Schicht.

6.2.4.2 Fließkurven

Für die Modellierung der Plastizität wurde ein einfaches Fließmodell mit isotroper Verfestigung gewählt. Die dafür benötigten temperaturabhängigen Materialparameter plastische Dehnung ε_p sowie dazugehörige Fließspannung wurden den Fließkurven aus den Druckversuchen entnommen. Dazu wurde zunächst die elastische Dehnung¹⁰ von den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven subtrahiert und einzelne Datenpunkte als Mittelwert zwischen den Messkurven

¹⁰Berechnet mit dem E-Modul der jeweiligen Probe, siehe Kapitel 6.2.2

als Eingangsparameter für die Modellierung ermittelt. Die Fließkurven sowie die Mittelwerte sind für die freistehenden Rene80- und NiCuCrAl-Schichten in den Abbildungen 6.27 und 6.28 gezeigt. Die wesentlichen Unterschiede sind die höheren Festigkeiten und Fließgrenzen der Rene80-Schicht (siehe auch Kapitel 6.2.4.1), sowie eine deutlich höhere Bruchstauchung der Rene80-Schicht im Vergleich zur relativ spröden NiCuCrAl-Schicht: Auch bei Raumtemperatur erreicht die Rene80-Schicht eine Bruchstauchung von 0,5 % bis 1,5 %, wohingegen die NiCuCrAl-Schichten bereits bei $< 0,4$ % Stauchung brechen.

Das Bruchverhalten der HVOF-Schichten wurde bei Palm [99] im Zugversuch bei Raumtemperatur detailliert untersucht, wobei beobachtet wurde, dass ein Versagen nicht nur an den Grenzen der Splats innerhalb der Schichten stattfindet. Aufgrund der Verklammerung und Verschachtelung der Splats treten vielmehr Risse innerhalb der Splats auf. Bei gleicher Schichtstruktur und damit gleicher Morphologie der Splatgrenzen kann die unterschiedliche Bruchstauchung der NiCuCrAl- und Rene80-Schichten im Druckversuch demnach mit der unterschiedlichen Duktilität der einzelnen Splats¹¹ erklärt werden, wobei die NiCuCrAl-Legierung aufgrund schwacher Korngrenzen bereits in Bulkmaterial-Form ein sprödes Verhalten zeigte: Walzversuche an NiCuCrAl-Bleichen haben beispielsweise gezeigt, dass das Material überwiegend an den glatten Korngrenzen versagt, bei einer Wärmebehandlung von Bulkmaterial-Proben an Atmosphäre konnte außerdem eine Oxidation entlang der Korngrenzen beobachtet werden,

¹¹Außerdem kann im Druckversuch die Kerbwirkung der Splatgrenzen vernachlässigt werden.

was auch während der Beschichtung auftreten kann und eine zusätzliche Schwächung darstellt.

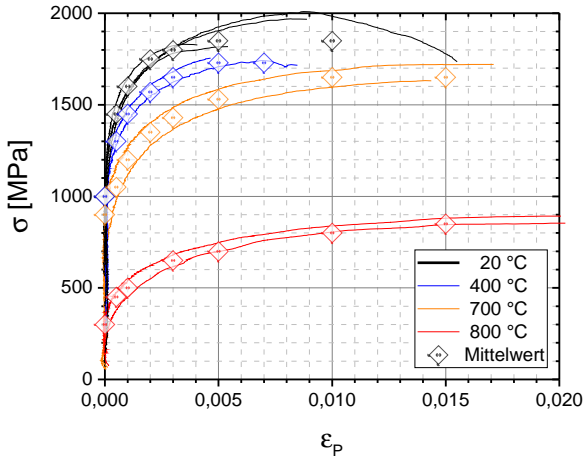


Abbildung 6.27: Fließkurven der Rene80-Schicht: Messwerte der Druckversuche sowie Mittelwerte bei ausgewählten Dehnungen für die Materialmodelle (Anhang B).

6.2.5 Beurteilung der Messergebnisse

Ein Vergleich der Messwerte des E-Moduls mit Literaturwerten für die NiCrAlY-Referenzschicht zeigte eine gute Übereinstimmung, Abweichungen können mit unterschiedlicher Schichtstruktur erklärt werden. Dies zeigt auch, dass die mechanischen Materialparameter stark von der Schichtstruktur abhängen und nicht problemlos aus anderen Untersuchungen übernommen werden können, wie auch schon von Margadant et al. [88] beobachtet.

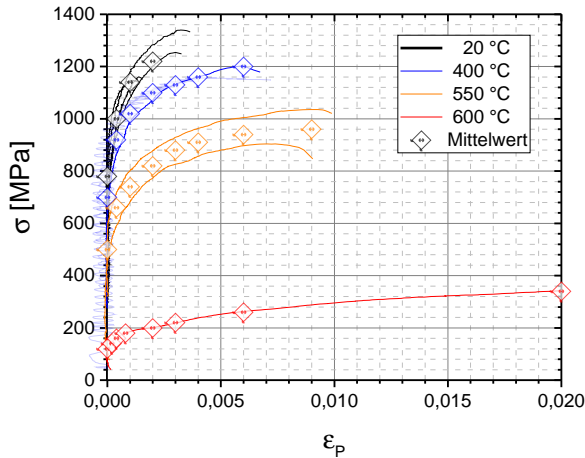


Abbildung 6.28: Fließkurven der NiCuCrAl-Schicht: Messwerte der Druckversuche sowie Mittelwerte bei ausgewählten Dehnungen für die Materialmodelle (Anhang B). Bei den beiden hellblau gezeichneten Kurven bei 400 °C war die Dehnungsmessung gestört, weshalb über die entstandene Schwingung des Signals gemittelt wurde.

Untereinander zeigten die hier verwendeten Methoden zur mechanischen Charakterisierung der Schichten meist übereinstimmende Werte, nur bei Temperaturen oberhalb des Duktil/Spröd-Übergangs werden die Messwerte durch Kriecheffekte verfälscht. Eine Möglichkeit, den Einfluss des Kriechens bei der E-Modulbestimmung zu reduzieren, sind aufgrund der hohen Dehnraten (bei Frequenzen im Kilohertz-bereich) Vibrating-Reed-Messungen. Beim in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau sind die Messtemperaturen jedoch aus konstruktiven Gründen auf maximal ≈ 800 K beschränkt.

Der hohe Einfluss des Kriechens schon während der kurzen Belastungszeiten im Druckversuch verdeutlicht außerdem die Notwendigkeit, zukünftig ein Kriechmodell für die FE-Simulationen zu erstellen. Nur so können die Schichten auch für den Einsatz bis zu einer homologen Temperatur von 0,95 geprüft und in Simulationen abgebildet werden.

Ein weiterer wesentlicher Effekt, der bei der Verwendung der ermittelten Materialparameter berücksichtigt werden muss, ist die Alterung der Schichten durch eine thermische Vorbelastung. Bisher wurde eine Erhöhung des E-Moduls ab Temperaturen von etwa 500 K bis 600 K beobachtet. Dieser Effekt sollte in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf eine Belastung der Schichten über mehrere Zyklen hinweg in Laserversuchen oder im Raketentriebwerk.

7

Modellierung

In den thermischen Zyklerversuchen in Kapitel 5 wurden verschiedene Schädigungsmechanismen an den Schichten beobachtet. Um die zugrundeliegenden Belastungen in der Schicht aufzuklären sowie die beobachteten Schädigungen auf Schichten in Raketentriebwerken übertragen zu können, wurden Finite-Elemente-Simulationen (FE-Simulationen) der Laserzyklerversuche und der Raketenbrennkammer mittels ABAQUS STANDARD durchgeführt.

Die für die Simulationen benötigten Materialmodelle wurden aus den in Kapitel 6 ermittelten Materialparametern für die hier verwendeten Werkstoffe entwickelt. Die im Folgenden vorgestellten Simulationen wurden mit den Materialmodellen CuCr1Zr 2.1., NiCuCrAl 2.5. und Rene80 2.4. (siehe Anhang B) durchgeführt.

7.1 Modelle

7.1.1 Laserversuch

In den Laserversuchen in Kapitel 5 wurde eine Laserprobe mit 2 mm Dicke verwendet. Aufgrund der geringen Dicke lässt sich das Temperaturprofil während der Laserversuche nur sehr aufwändig und unpräzise messen (siehe auch Kapitel 3.2.2), weshalb auch die Randbedingungen für die Simulationen nur sehr ungenau optimiert werden konnten (siehe z. B. auch die Simulationen in der Studienarbeit von Roller [117]). Daher wurde eine neue Laserprobe mit einer Dicke von 50 mm entwickelt, an der das Temperaturprofil und damit auch die Wärmeströme hinreichend genau gemessen werden konnten, so dass die thermischen Randbedingungen an dieser Probe optimiert und auf die kleine Probe übertragen werden konnten¹.

7.1.1.1 Große Laserprobe (50 mm Höhe)

Die große Laserprobe wurde mit einem rotationssymmetrischen Modell simuliert, die Modellgeometrie ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

Das Aufheizen der Probenoberfläche wurde mit einem über die Fläche des Brennflecks konstanten Wärmestrom nach Gleichung 2.11 modelliert. Als Leistung der Laserstrahlung P wurde der jeweilige Leistungsverlauf der Lasersteuerung für

¹Eine weitere Motivation für die Entwicklung der größeren Laserprobe bestand darin, eine Zwängung der Deformation der Schicht durch ein großes, vergleichsweise steifes, Probenvolumen zu erreichen, siehe auch Kapitel 7.4.

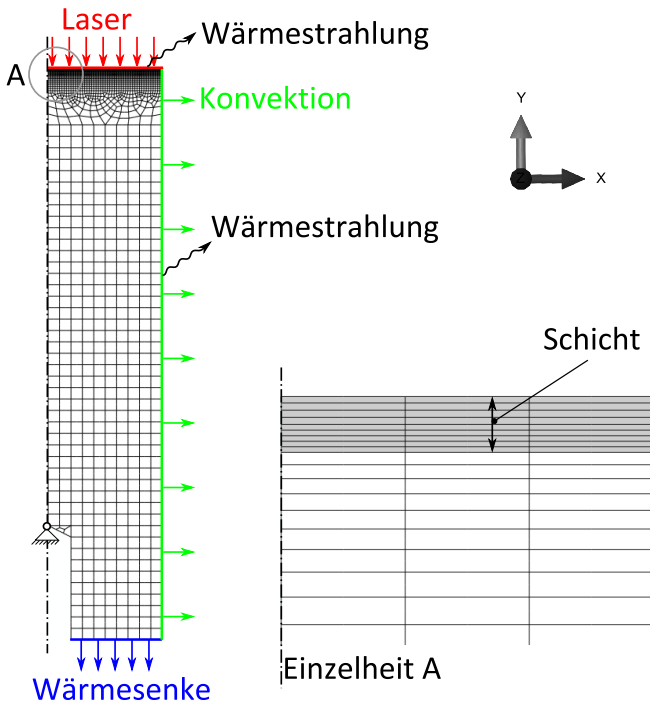


Abbildung 7.1: Modellgeometrie und Randbedingungen für die Simulation der 50 mm-Laserprobe und Detailansicht (A) des Netzes im Schichtbereich.

den entsprechenden Laserzyklus verwendet. Der Einkoppelgrad η_A wurde so optimiert, dass die gemessene, nach Gleichung 3.2 korrigierte Oberflächentemperatur der simulierten Oberflächentemperatur entsprach. Die geringfügig elliptische Form des Brennflecks, bedingt durch die Neigung der Probenoberfläche von 5° , wurde hier vernachlässigt. Die durch die Neigung bedingte Verringerung des Wärmestroms wurde indirekt durch die Optimierung des Einkoppelgrades berücksichtigt. Tabelle 7.1 zeigt den Einkoppelgrad η_A am Beispiel einer instrumentierten Probe mit einem $90\text{ }\mu\text{m}$ Schichtsystem mit Rene80-Wärmedämmschicht. Dabei wird deutlich, dass der Einkoppelgrad von der thermischen Vorgeschichte der Probenoberfläche abhängig ist: Mit zunehmender Haltezeit bei hohen Temperaturen nehmen die Oxidation der Probenoberfläche und damit auch der Absorptionsgrad zu (siehe Kapitel 2.2.2), der Einkoppelgrad wird folglich größer.

Der Vorteil, die Aufheizung der Oberfläche durch einen Wärmestrom im Gegensatz zu einer vorgegebenen Temperaturrandbedingung zu modellieren, liegt darin, dass Inhomogenitäten des Temperaturprofils durch laterale Wärmeleitung an den Probenrändern berücksichtigt werden, obwohl diese mit dem Pyrometer im Laserprüfstand nicht direkt gemessen werden können. Außerdem können so zukünftig lokale Hotspots durch Fehlstellen in der Schicht modelliert werden. Ein wesentlicher Nachteil der Modellierung eines Wärmestroms ist die zu erwartende Abweichung der Temperaturen aufgrund ungenauer Materialparameter für die Wärmeleitfähigkeit. Da zukünftig jedoch genauere Messungen erwartet werden, kann dieser Nachteil an dieser Stelle akzeptiert werden.

Laserzyklus	Temperatur [°C]	Haltezeit [s]	η_A [-]
1	700	10	*
2	700	30	0,73
3	900	30	*
4	900	30	0,78
5	1000	30	0,80
6	700	30	*
7	1000	30	0,89

Tabelle 7.1: Ermittelter Einkoppelgrad η_A der Wechselwirkung Laser/Probenoberfläche einer instrumentierten Laserprobe nach Abbildung 3.8 nach verschiedenen Laserzyklen.

Bei den mit * markierten Laserversuchen wurden aufgrund unvollständiger Temperaturmesswerte keine Simulationen durchgeführt, die Zyklen sind lediglich zur Veranschaulichung der thermischen Vorgeschichte der Probe hier aufgeführt.

Wärmestrahlung wurde sowohl auf der Schichtoberfläche als auch an der Mantelfläche der zylindrischen Proben mit einer Umgebungstemperatur von 20 °C und einem Emissionsgrad von 0,9 modelliert. Eine Variation des Emissionsgrads mit zunehmender Oxidation der Probenoberfläche wurde nicht durchgeführt, da Parameterstudien zeigten, dass eine Variation des Emissionsgrades um $\pm 0,1$ nahezu keinen Einfluss auf die Temperaturverteilung im Inneren der Probe hat.

Konvektion an der Mantelfläche der zylindrischen Proben wurde in Anlehnung an VDI 2055 [2] mit einem temperaturabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha = 2 \text{ W/m}^2\text{K}^{4/3} \cdot \Delta T^{1/3}$$

und einer Fluidtemperatur von 20 °C modelliert. Die Differenz ΔT bezeichnet die Temperaturdifferenz zwischen der Probenoberfläche und der Umgebungsluft.

Der Wärmestrom in die Probenhalterung wurde durch eine Wärmesenke mit der gemessenen Temperatur der Probenhalterung modelliert. Der Wärmeübergangskoeffizient wurde durch Optimierung an verschiedenen Abkühlkurven auf einen Wert von 700 W/m²K festgelegt. So konnte der Wärmeübergang in die Probenhalterung abgebildet werden, ohne die komplizierten Wärmeübergänge an der Einspannung zu kennen.

Die Vernetzung erfolgte mit etwa 2292 rechteckigen Elementen. Als Elementtyp wurden CAX8RHT Elemente gewählt (rotationssymmetrisch, quadratisch, reduzierte Integration, hybride Formulierung, acht Knoten). Detaillierte Ansichten des Netzes sind in Abbildung 7.1 gezeigt.

7.1.1.2 Kleine Laserprobe (2 mm Höhe)

Die 2 mm-Laserprobe wurde ähnlich der 50 mm-Probe modelliert, jedoch wurden aufgrund fehlender Temperaturmesswerte einige Vereinfachungen vorgenommen. Das Aufheizen der

Probenoberfläche wurde durch ein Aufprägen einer vorgegebenen Oberflächentemperatur modelliert. Die Temperatur entsprach der mit dem Pyrometer gemessenen und korrigierten Oberflächentemperatur. Auf diese Weise fällt zwar der Messfehler der Wärmeleitfähigkeiten weniger ins Gewicht, dafür werden Inhomogenitäten des Temperaturprofils auf der Probenoberfläche aufgrund lateraler Wärmeleitung (siehe oben) und verstärkter Kühlung am Probenrand vernachlässigt.

Da die Messungen der Temperatur der Probenhalterung sehr unpräzise waren², konnte der Wärmeübergang an der Probenunterseite nicht, wie bei der großen Laserprobe, über diese Temperatur modelliert werden. Stattdessen wurden Parameterstudien durchgeführt, in denen Wärmeübergangskoeffizient und Temperatur der Wärmesenke so optimiert wurden, dass die simulierten Temperaturen so weit wie möglich den Messwerten an der in Kapitel 3.2.2.3 beschriebenen instrumentierten Probe entsprachen. Als optimaler Wärmeübergangskoeffizient wurde ein Wert von $3300 \text{ W/m}^2\text{K}$ ermittelt, die Temperatur der Wärmesenke wurde zeitlich veränderlich mit den Werten in Tabelle 7.2 angesetzt.

Auch die 2 mm-Laserprobe wurde mit einem rotations-symmetrischen Modell simuliert, siehe Abbildung 7.2. Die Vernetzung erfolgte ähnlich der großen Laserprobe mit 2800 CAX8RHT-Elementen.

²Aufgrund der geringen Probendicke konnte keine Gewindebohrung zur Probenbefestigung verwendet werden. Daher wurde die Probe nur aufgelegt, was zu einer undefinierten Wärmeleitung in die Probenhalterung führte.

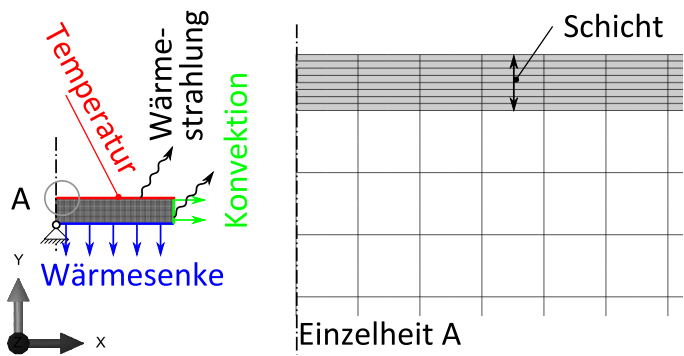


Abbildung 7.2: Modellgeometrie und Randbedingungen für die Simulation der 2 mm-Laserprobe und Detailansicht (A) des Netzes im Schichtbereich.

t [s]	T [K]
0,0	293
1,0	680
1,5	870
2,0	880

Tabelle 7.2: Temperaturverlauf der Wärmesenke zur Modellierung des Wärmestroms in die Probenhalterung der kleinen Laserprobe, optimiert an instrumentierter Probe nach Kapitel 3.2.2.3.

7.1.2 Raketentriebwerk

Um die Lasten in der Raketenbrennkammer abzuschätzen, wurde ein Segment der Brennkammerwand im Düsenhals modelliert, da hier die größten thermischen Lasten auftreten [81]. Die Modellgeometrie entsprach den Simulationen von Kowolik et al. [81] und Kuhl et al. [83]. Aufgrund der Symmetrie wurde nur die Hälfte eines Kühlkanals abgebildet.

Das dreidimensionale Modell ist in Abbildung 7.3 abgebildet. Oben im Bild befindet sich der äußere Nickelmantel, darunter die Kupferwand mit einem Kühlkanal. Unten im Bild ist ein 90 μm dickes Schichtsystem mit Teilschichtdicken von 45 μm aufgebracht, in Anlehnung an die Schichtauslegung in Kapitel 5.5.

Die dreidimensionale Modellgeometrie wurde gewählt, um zukünftig auch dreidimensionale Effekte wie Schichtdelaminationen abbilden zu können, außerdem soll im weiteren Verlauf des Forschungsprojektes TRR 40 eine an der RWTH Aachen entwickelte Materialroutine [35] für die CuCr1Zr-Legierung verwendet werden, welche für dreidimensionale Modelle entwickelt wurde.

Um die Zwängung, welche in der Brennkammerwand durch den kalten, steifen Nickelmantel entsteht (siehe Kapitel 2.1), im Modell abzubilden, wurde die Vorderseite des Modells in z-Richtung und die linke Seite in x-Richtung gezwängt. Die Verschiebungen der rechten und hinteren Seite des Modells wurden jeweils auf eine Hilfsebene beschränkt, deren Bewegung wiederum nur in Richtung der Ebenennormalen erlaubt war.

Der Wärmeübergang an der Heißgasseite sowie im Kühlkanal wurde mit den Wärmeübergangskoeffizienten und Fluid-

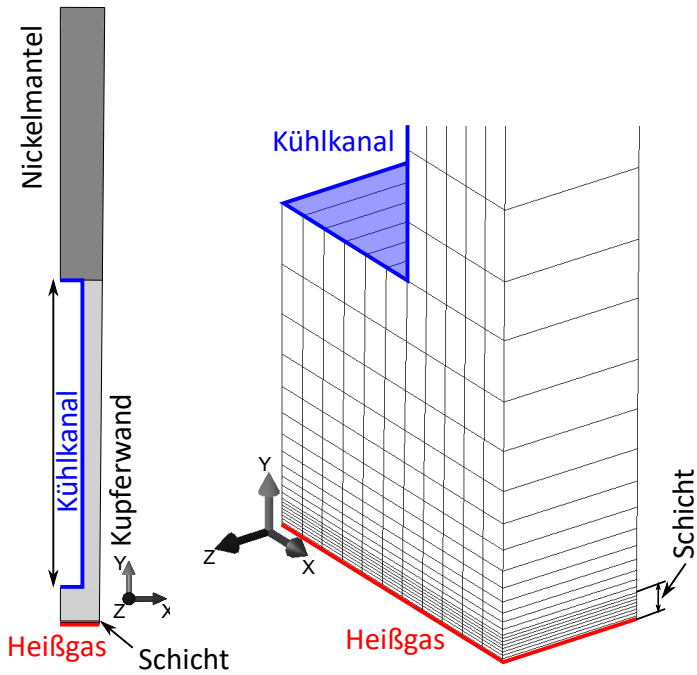


Abbildung 7.3: Modellgeometrie für die Simulation des Brennkammersegments und Detailansicht des Netzes auf der Heißgasseite.

temperaturen aus Kapitel 2.2.4 modelliert, Wärmestrahlung am äußeren Nickelmantel wurde aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperaturen vernachlässigt.

Das Modell wurde mit 1812 hexaedrischen Elementen des Typs C3D20HT (quadratisch, hybride Formulierung, 20 Knoten) vernetzt. Eine detaillierte Ansicht des Netzes ist ebenfalls in Abbildung 7.3 gezeigt.

Ein typischer Belastungszyklus im Raketentriebwerk besteht aus einer Vorkühlung durch die einsetzende Treibstoffförderung durch die Kühlkanäle, einer Heißgasphase und einer Abkühlphase. Da in den hier vorgestellten Simulationen kein Kriechen berücksichtigt wurde, genügt es, die Dauer der einzelnen Belastungsphasen nur so lang zu wählen, dass ein stationärer Zustand erreicht ist. Daher wurde in dieser Arbeit folgender Belastungszyklus modelliert:

10 s Vorkühlung

2 s Heißgas

30 s Kühlung

Daraus ergibt sich der in Abbildung 7.4 gezeigte Temperaturverlauf an der Schichtoberfläche.

7.2 Vergleich von Laserversuch und Raketenzyklus

Die Vorüberlegungen in Kapitel 2.3 haben gezeigt, dass extreme Testbedingungen erforderlich sind, um Wärmedämmschichtsysteme für Raketentriebwerke realitätsnah zu testen. Zu diesen Testbedingungen zählt zum Beispiel der Wärmestrom, welcher einen großen Einfluss auf die in der Schicht

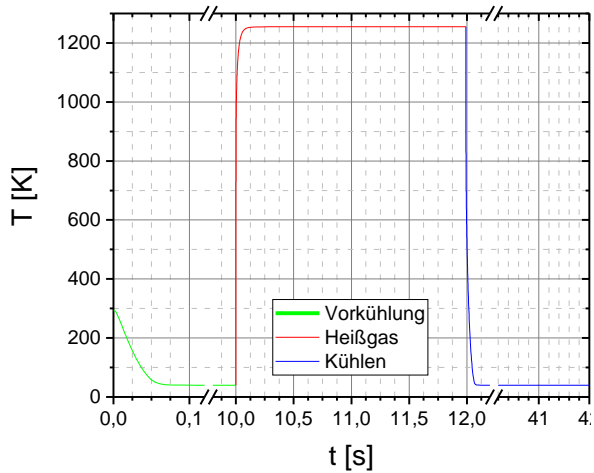


Abbildung 7.4: Zeitlicher Temperaturverlauf an der Schichtoberfläche in der hier modellierten Brennkammer mit einer $45\text{ }\mu\text{m}$ NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht und einer $45\text{ }\mu\text{m}$ Rene80-Wärmedämmschicht.

auftretenden Lasten hat. Der Wärmestrom in den Laserversuchen zur Schichtauswahl (Kapitel 5) beträgt ca. 10 MW/m^2 (Kapitel 2.2.5), was weniger als 10 % des maximalen Wandwärmestroms in Raketentriebwerken wie dem Vulcain 2 entspricht (Kapitel 2.1.1.3). Tatsächlich führen diese Unterschiede zu unterschiedlichen Schädigungsmechanismen: In den Laserzykliserperimenten in dieser Arbeit (siehe Kapitel 5) wurde eine Schichtschädigung durch Buckling beobachtet, wohingegen in Schichten in Raketentriebwerken bisher nur von der Bildung vertikaler Risse berichtet wird (Kapitel 2.3.3). Diesen unterschiedlichen Schädigungsmechanismen liegen zwei wesentliche Lastszenarien zugrunde: Hohe Druckdehnung im Fall des Bucklings und hohe Zugdehnung im Fall der vertikalen Risse (Kapitel 2.3.2).

Um den Einfluss des Wärmestroms und der Substratgeometrie auf die unterschiedlichen Belastungsarten zu untersuchen, wurden FE-Simulationen der Laserversuche und eines Brennkammersegments durchgeführt und miteinander verglichen. Um die Neigung zur Rissbildung an der Schichtoberfläche zu untersuchen, kann die mechanische Dehnung parallel zur Schichtoberfläche betrachtet werden. Als Referenzpunkt für die Vergleiche wurde im Modell der Laserprobe die Dehnung am linken oberen Integrationspunkt im oberen Element an der Symmetrieachse ausgewertet, im Modell des Brennkammersegments wurde analog die Dehnung im äußersten Element über dem Kühlkanal ausgewertet. Dabei wurde die Dehnung in x -Richtung (ϵ_{11}) betrachtet³.

³Aufgrund der Rotationssymmetrie ist im Laserversuch $\epsilon_{11} \approx \epsilon_{22}$. Im Raketentriebwerk wurde beobachtet, dass ϵ_{11} nur geringfügig größer als ϵ_{33} ist, da die Zwängung durch den Nickelmantel in x - und z -Richtung nahezu gleich ist.

Für die Modellierung der Laserprobe wurde die dünne Geometrie nach Kapitel (7.1.1.2) gewählt, analog zu den Laserversuchen aus Kapitel 5. Als Temperaturrandbedingung diente der Temperaturverlauf der Laserprobe aus Abbildung 5.9 während der ersten vier Zyklen (Temperaturverlauf in Abbildung 3.11), bei der ab dem fünften Zyklus massives Buckling beobachtet wurde. Der Temperaturmessfehler aufgrund der Emissivität wurde nach Gleichung 3.2 korrigiert. Die Modellierung der Raketenbrennkammer erfolgte am Modell aus Kapitel 7.1.2. Bei beiden Modellen wurde eine 45 μm dicke NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht und eine 45 μm dicke Rene80-Wärmedämmschicht modelliert, analog zu oben genannter Laserprobe aus Abbildung 5.9.

Die mechanische Dehnung ε_{11} (die Summe aus elastischer Dehnung ε_{E11} und plastischer Dehnung ε_{P11}) ist für beide Fälle, Laserversuch und Raketentriebwerk, im oben genannten Punkt an der Schichtoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur während eines Zyklus in Abbildung 7.5 gezeigt. Die Raketenbrennkammer wird zunächst vorgekühlt. Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schichten im hier verwendeten Modell bei niedrigen Temperaturen höher sind als der Wärmeausdehnungskoeffizient des Kupfersubstrats⁴, entsteht zunächst eine Zugbelastung in der Schicht. Wird die Verbrennung gestartet, heizt sich die Schichtoberfläche schnell auf

⁴Aufgrund der fehlenden Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht bei $T < 273 \text{ K}$ extrapoliert ABAQUS STANDARD die Werte. Dadurch entstehen Unterschiede in der thermischen Dehnung zwischen Cu-Substrat und Schicht, die u. U. nicht der Realität entsprechen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Zugdehnung durch die Vorkühlung im Gegensatz zur Dehnung bei hohen Temperaturen wurde dieser Effekt hier vernachlässigt.

Maximaltemperatur auf, während das Innere der Brennkammerwand und der äußere Nickelmantel durch den flüssigen Wasserstoff im Kühlkanal gekühlt bleiben. Aufgrund der Zwängung durch den kalten, vergleichsweise steifen Nickelmantel erfährt die heiße Schicht eine hohe Druckbelastung.

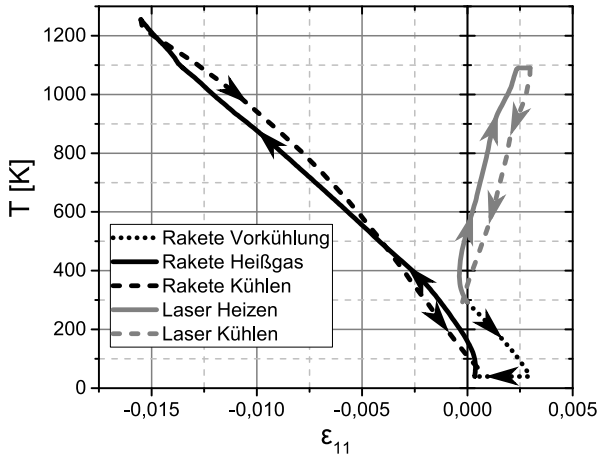


Abbildung 7.5: Mechanische Dehnung in einem Punkt nahe der Schichtoberfläche in der Brennkammer und im Laserzyklus nach Abbildung 3.11 während eines Zyklus.

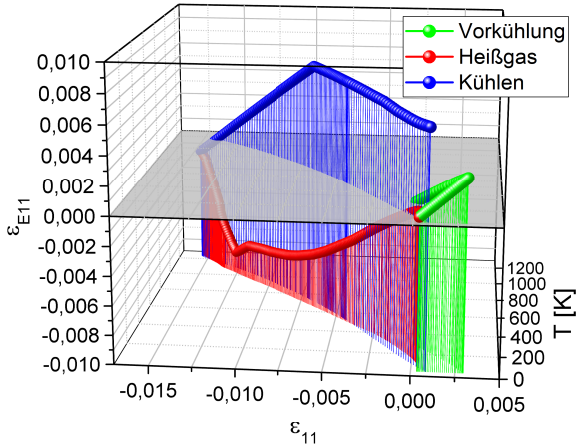
Im Laserversuch hingegen treten während des Aufheizens zunächst auch geringe Druckdehnungen in der Schicht auf, bedingt durch den Temperaturunterschied zwischen heißer Schicht und anfänglich kaltem Substrat und damit einer größeren thermischen Dehnung in der Schicht. Allerdings überlagert sich bei weiterer Aufheizung die Wärmeausdehnung des sich aufheizenden Kupfersubstrates, welches aufgrund des hö-

heren Wärmeausdehnungskoeffizienten (Kapitel 6.1.1) eine Zugdehnung in der Schicht erzeugt.

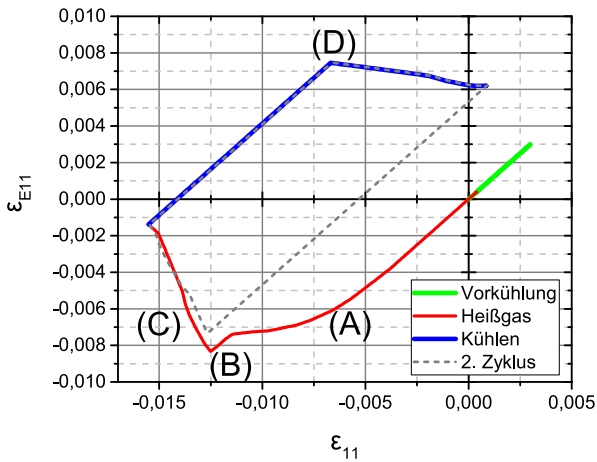
Sowohl im Laserversuch als auch in der Brennkammer ist bei hohen Temperaturen die Dehngrenze der Schicht überschritten und die elastische Komponente der mechanischen Dehnung verringert sich zugunsten der plastischen Dehnung⁵. Dies ist für den Raketenzyklus in Abbildung 7.6 visualisiert: Hier ist die Entwicklung der elastischen Dehnung ϵ_{E11} verglichen mit der mechanischen Dehnung ϵ_{11} während der ersten zwei Zyklen dargestellt. Nach Start des Heißgases erfährt die Schicht eine hohe Druckdehnung (siehe auch Abbildung 7.5). Ab $\epsilon_{11} \approx -0,005$ (Punkt (A) in Abbildung 7.6 (b)) beginnt die Schicht zu plastifizieren und verhält sich nichtlinear. Lediglich im Bereich zwischen $\epsilon_{11} \approx -0,0115$ und $\epsilon_{11} \approx -0,0125$ (B) ist ein weiterer linearer Bereich zu beobachten: Hier erreicht die Schicht einen Temperaturbereich von etwa 900 K bis 1100 K, in welchem der E-Modul mit steigender Temperatur stark abfällt (siehe auch Abbildung 6.18). Dadurch überschreitet die Spannung trotz steigender mechanischer Dehnung zunächst nicht die Fließgrenze⁶.

⁵Rissbildung bei Zugbelastung wurde zwar nicht simuliert, kann jedoch aufgrund der hohen Duktilität der Schicht bei hohen Temperaturen (Kapitel 6.2) ausgeschlossen werden (abgesehen von Ermüdungsrisse bei größeren Zyklenzahlen, dies wurde jedoch nicht weiter berücksichtigt).

⁶Ob dieser Effekt tatsächlich auftritt oder nur ein Artefakt aufgrund der Vereinfachungen bei der Modellerstellung ist, wurde nicht weiter untersucht. Als mögliche Ursache kann jedoch die eventuell wenig realistische lineare Interpolation der Materialparameter bei ABAQUS STANDARD genannt werden, außerdem ist bei den Messwerten des E-Moduls bei hohen Temperaturen ein Einfluss der Plastizität in den Druckversuchen (Kapitel 6.2) zu erwarten, was den gemessenen E-Modul zusätzlich verringert.



(a) Dreidimensionale Ansicht mit Temperatur T .



(b) Projektion auf die $\epsilon_{11}/\epsilon_{E11}$ -Ebene.

Abbildung 7.6: Entwicklung von mechanischer Dehnung ϵ_{11} und elastischer Dehnung ϵ_{E11} in der Brennkammer.

Bei einer mechanischen Dehnung $\varepsilon_{11} < -0,0125$ erreicht die Schicht im weiteren Verlauf des Aufheizzyklus (C) Temperaturen von > 1050 K, bei denen die Fließgrenze mit steigen der Temperatur rapide abnimmt, so dass sich auch die verbleibende elastische Dehnung in der Schicht deutlich verringert.

Beim anschließenden Abkühlen verhält sich die Schicht zunächst wieder linear, was zu einer hohen elastischen Zugdehnung führt, bis die Schicht beim Erreichen der Dehngrenze bei $\varepsilon_{E11} \approx 0,007$ (D) erneut plastifiziert. Mit weiterer Abkühlung verringert sich die elastische Dehnung geringfügig, obwohl eine isotrope Verfestigung modelliert wurde. Da das weitere Fließen und damit die Erhöhung der Fließgrenze durch die Verfestigung jedoch mit einer weiteren Verringerung der Temperatur während des Abkühlvorgangs einhergeht, erhöht sich auch der E-Modul (siehe Abbildung 6.18). Der E-Modul der Schicht steigt mit sinkender Temperatur dabei stärker an als die jeweilige Fließspannung, woraus die negative Steigung der Kurve im letzten Teil des Abkühlzyklus in Abbildung 7.6 resultiert.

Die hohen Zugdehnungen beim Abkühlen können nicht nur zu einer plastischen Verformung führen. Zusätzlich können durch Überschreiten der Bruchdehnung vertikale Rissen entstehen, oder durch die erneute plastische Verformung bei niedrigen Temperaturen nach mehreren Zyklen Ermüdungsrisse wachsen. Dies wurde im hier verwendeten FE-Modell jedoch nicht berücksichtigt.

Bei den Laserversuchen ist die plastische Verformung weniger stark ausgeprägt (durchgezogene Kurve in Abbildung 7.7): Auch hier verhält sich die Schicht zunächst linear, bis bei $\varepsilon_{11} \approx 0,0022$ die Dehngrenze erreicht ist (A). Der unerwartete

Anstieg der Steigung der Kurve im weiteren Verlauf des Aufheizzyklus ist auch hier ein Resultat der Temperaturerhöhung und damit einer Verringerung des E-Moduls der Schicht. Dadurch steigt die Spannung in der Simulation weniger stark an und die Fließgrenze verschiebt sich zu höheren Dehnungen⁷.

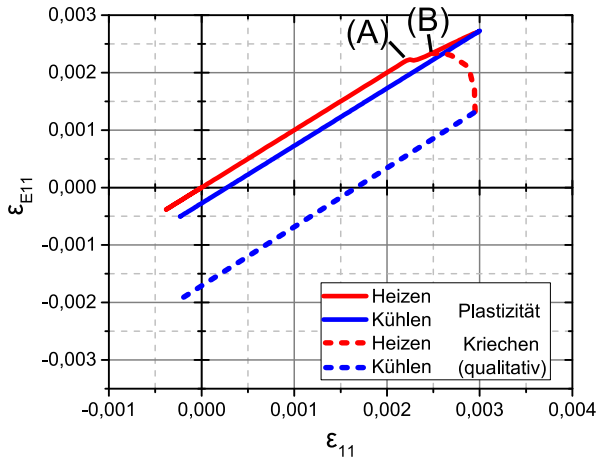


Abbildung 7.7: Entwicklung von mechanischer Dehnung ε_{11} und elastischer Dehnung ε_{E11} im Laserversuch (dieselbe Simulation wie in Abb. 7.5) sowie qualitativer Verlauf des zu erwartenden Einflusses durch Kriechen.

Die plastische Verformung bei hohen Temperaturen führt nach dem Abkühlen zur Bildung von elastischen Druckdehnungen in der Schicht. Die Druckdehnungen sind zwar klein

⁷Da auch dieser Effekt analog zur Simulation des Brennkammersegments durch Vereinfachungen bei der Modellierung entstanden sein kann, wird hier nicht näher drauf eingegangen.

im Vergleich zur Brennkammer, wiederholte Zyklen können jedoch zu einer Dehnungsakkumulation durch Ratcheting führen. Die Druckdehnungen können zu einem Aufbeulen der Schicht führen, siehe auch Kapitel 5.2.1.

Bei den hier erreichten Temperaturen muss zusätzlich der Einfluss des Kriechens berücksichtigt werden. Dies wurde aufgrund fehlender Materialmodelle in dieser Arbeit nicht simuliert, kann jedoch folgendermaßen abgeschätzt werden: Der Einfluss des Kriechens auf die elastische Dehnung im Laserversuch ist in Abbildung 7.7 qualitativ eingezeichnet (gepunktete Kurve). Dabei wird angenommen, dass das Kriechen aufgrund der hohen Aufheizgeschwindigkeit und damit hohen Dehnraten erst nach dem Aufheizen beim Erreichen der Maximaltemperatur einsetzt; im Falle der Simulation in Abbildung 7.7 ist die Maximaltemperatur am Punkt (B) erreicht. Der weitere Verlauf der roten gepunkteten Kurve beschreibt die Relaxation während der Haltezeit im Laserversuch. Während der Abkühlung wird aufgrund der wiederum hohen Dehnraten kein Kriechen mehr erwartet, die Schicht wird sich somit wieder linear verhalten.

Aufgrund der kurzen Haltezeiten von nur 2 s ist ein geringerer Einfluss des Kriechens als der eingezeichnete zu erwarten, jedoch würde sich der Effekt über mehrere Zyklen akkumulieren, was die elastische Dehnung nahezu über den kompletten Zyklus in den Druckbereich verlagern kann. Die Hypothese zum Kriechen konnte bisher nicht überprüft werden, da Informationen zur Verformung der gesamten Laserprobe während des Versuchs fehlen und nicht geklärt werden konnte, inwiefern auch das Substrat kriecht. Diese Einschränkung trifft auf die Brennkammer aufgrund der Zwängung und daher vernach-

lässigbaren Deformation des Substrats nicht zu: Hier würde ein Kriechen der Schicht analog zu geringfügig höheren elastischen Zugdehnungen beim Abkühlen führen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die unterschiedlichen Schädigungsmechanismen in Raketentriebwerk und Laserversuch im Wesentlichen durch die fehlende Zwängung der Schicht im Laserversuch bedingt sind. Dadurch verformt sich beim Laserversuch auch das Substrat, wodurch bei hohen Temperaturen aufgrund des höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats Zugspannungen in der Schicht entstehen. Auf der anderen Seite sorgt die Zwängung durch den kalten Nickelmantel im Raketentriebwerk für Druckspannungen bei hohen Temperaturen. Aufgrund von Plastizität und Kriechen verringern sich diese Spannungen, was nach dem Abkühlen im Laserversuch zu Druckspannungen und in der Brennkammer zu Zugspannungen in der Schicht führt. Die Druckspannungen können ein Aufbeulen der Schicht im Laserversuch begünstigen, wie auch in Kapitel 5 experimentell beobachtet; Zugspannungen können in der Brennkammer zu vertikalen Rissen in der Schicht führen, was beispielsweise von Fedorov et al. [36] beobachtet wurde.

7.3 Vergleich der beiden Laserprobengeometrien

Während die dünne (2 mm) Laserprobe in Anlehnung an Voruntersuchungen von Schloesser [125] für die Versuche zur Schichtauswahl verwendet wurde (siehe auch Kapitel 3.2), wurde die dicke (50 mm) Laserprobe entwickelt, um eine

bessere Zugänglichkeit für Temperaturmessungen zu ermöglichen. Außerdem fallen hier variable Wärmeströme in die Probenhalterung weniger ins Gewicht, was den Versuch reproduzierbarer macht. Eine weitere Motivation für die Entwicklung der dicken Laserprobe war es, über eine längere Zeit einen hohen Wärmestrom zu ermöglichen sowie bei verkleinertem Brennfleck eine Zwängung der Schicht durch das große Kupfervolumen zu erreichen (siehe Kapitel 7.4).

Um die unterschiedliche Belastung in der Schicht durch die veränderte Probengeometrie zu untersuchen, wurden zunächst beide Laserproben in den Simulationen miteinander verglichen. Für diesen Vergleich wurde die bereits in Kapitel 7.2 mit dem Raketenzyklus verglichene dünne Laserprobe verwendet. Die dicke Laserprobe wurde ebenfalls mit einer $45\text{ }\mu\text{m}$ NiCuCrAl-Haftvermittlerschicht und $45\text{ }\mu\text{m}$ Rene80-Wärmedämmschicht simuliert. Auch hier wurde ein Laserzyklus mit $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ Oberflächensolltemperatur⁸ simuliert. Für die Modellierung des Wärmestroms wurde der Leistungsverlauf der Lasersteuerung während der Vorversuche zur Parameteroptimierung (siehe Tabelle 7.1, 4. Zyklus) verwendet.

Abbildung 7.8 zeigt die Entwicklung der mechanischen Dehnung in einem Punkt an der Schichtoberfläche in x -Richtung (parallel zur Probenoberfläche) der dünnen und der dicken Laserprobe. Dabei ist ein qualitativ ähnlicher Verlauf zu beobachten, die maximalen Dehnungen in der dicken Laserprobe sind jedoch, insbesondere zu Beginn des Aufheizzyklus, höher. Da die Entwicklung der Dehnung während des Aufhei-

⁸Aufgrund des Pyrometer-Messfehlers (Kapitel 3.2.2.4) entspricht eine Solltemperatur von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer tatsächlichen Oberflächentemperatur von $\approx 830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

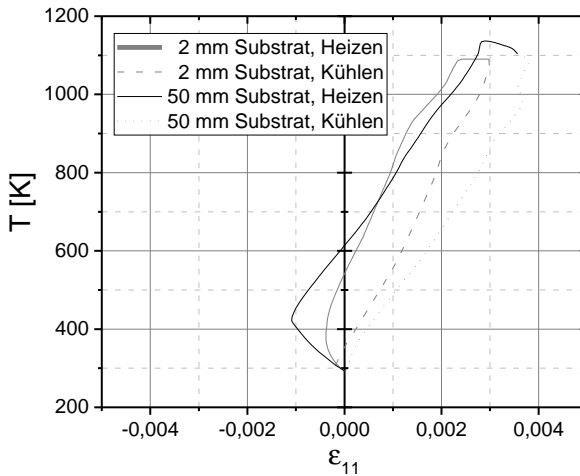


Abbildung 7.8: Simulierte mechanische Dehnung ϵ_{11} in x -Richtung an der Schichtoberfläche: 2 mm und 50 mm dicke Laserproben im Vergleich.

zens jedoch extrem vom Wärmestrom abhängt und dieser in der dünnen Laserprobe nur ungenau über ein vorgegebenes Temperaturprofil modelliert wurde, kann die Ursache für die Unterschiede nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden.

Die unterschiedlichen Maximaltemperaturen der beiden Schichten resultieren aus der unterschiedlichen Modellierung der Aufheizung der Probenoberfläche.

7.4 Modifikation des Laserversuchs

Der Vergleich der Simulationen der Raketenbrennkammer und des Laserzyklirexperiments zeigte, dass aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen keine vergleichbaren Lasten in der Wärmedämmschicht auftreten. Die wesentlichen Unterschiede sind zum Einen die Zwängung des Systems in der Raketenbrennkammer durch den kalten Nickelmantel im Gegensatz zum frei verformbaren Kupfersubstrat in den Laserversuchen, zum Anderen der sehr viel höhere Wärmestrom in der Raketenbrennkammer. Letzterer beträgt bis zu 150 MW/m^2 während der transienten Aufheizphase in der simulierten Brennkammer. Im Laserzyklus werden maximal etwa 10 MW/m^2 erreicht.

Um die Schichten unter realistischeren Bedingungen testen zu können, muss sowohl der Wärmestrom erhöht werden, als auch die Deformation der Schichten gezwängt werden. Beides konnte mit der 50 mm dicken Laserprobe und einem geringeren Arbeitsabstand im Laserversuch erreicht werden: Durch den geringeren Arbeitsabstand verkleinert sich der Brennfleck auf der Probenoberfläche, der spezifische Wärmestrom wird größer (Kapitel 3.2), und das große Probenvolumen des dicken Substrats sorgt für eine Zwängung des heißen Bereichs in der Mitte der Probenoberfläche. Die daraus resultierenden mechanischen Dehnungen parallel zur Probenoberfläche in einem Punkt nahe der Schichtoberfläche während des Laserzyklus sind in Abbildung 7.9 für verschiedene Brennfleckdurchmesser gezeigt. Im Vergleich dazu sind außerdem die Dehnungen der Simulation der Raketenbrennkammer aus Abbildung 7.5 eingezeichnet. Durch den höheren Wärmestrom und die

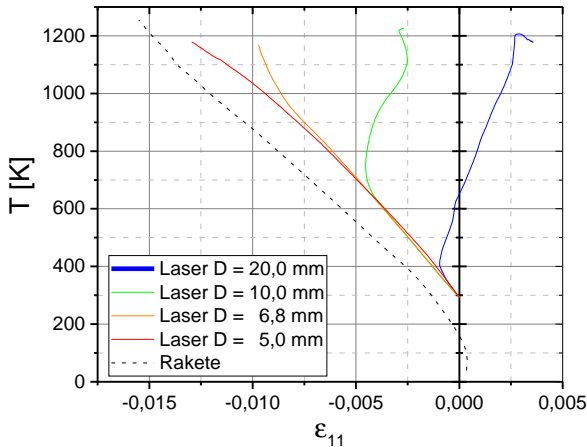


Abbildung 7.9: Simulierte mechanische Dehnung ϵ_{11} in x -Richtung nahe der Schichtoberfläche: Aufheizkurven im Laserversuch mit verschiedenen Brennfleckdurchmessern D im Vergleich zum Raketenzyklus.

gezwängte Deformation verschieben sich die mechanischen Dehnungen in den Druckbereich und sind dem Raketenzyklus ähnlicher als bei der ursprünglichen Konfiguration der Laserversuche.

Nach Abbildung 7.9 genügt ein Brennfleckdurchmesser von ≈ 5 mm, um im Laserversuch Belastungen ähnlich der Raketebrennkammer zu erreichen. Aufgrund des dadurch sehr hohen Wärmestroms von 150 MW/m^2 würde die Solltemperatur hier jedoch schon nach wenigen Millisekunden erreicht werden. Ob so schnelle Temperaturanstiege noch korrekt von der Lasersteuerung geregelt werden können und welche minima-

len Brennfleckdurchmesser mit dem Versuchsaufbau möglich sind, soll im folgenden Kapitel 8 geprüft werden.

8

Modifizierter Laserversuch

In den Simulationen im vorigen Kapitel 7 wurde festgestellt, dass sich die Lasten in den Schichten und damit auch die zu erwartenden Schädigungsmechanismen im Laserversuch und im Raketentriebwerk stark unterscheiden. Daher wurde untersucht, inwiefern der Laserversuch modifiziert werden muss, um realitätsnahe Belastungen in der Schicht zu erreichen. Durch Verringerung des Brennfleckdurchmessers konnten so in den Simulationen höhere Wärmeströme und eine Zwängung der Deformation der Schicht erreicht werden, was zu ähnlichen Belastungen wie in der Brennkammer führen würde. Im Folgenden soll nun geprüft werden, inwieweit dieser modifizierte Laserversuch am hier verwendeten Laserprüfstand 3.2 umsetzbar ist.

8.1 Messabweichung der Temperatur

Ein kleinerer Brennfleckdurchmesser lässt sich im Laserprüfstand durch eine Verringerung des Abstandes zwischen Laser-

optik und Probenoberfläche (Arbeitsabstand) erreichen. Der hier verwendete Laserprüfstand ist jedoch nur für Arbeitsabstände ab 565 mm kalibriert. Bei großen Abweichungen vom kalibrierten Bereich kann es zu Problemen hinsichtlich Temperaturmessung sowie Homogenität und Größe des Brennflecks kommen (Kapitel 3.2). Die Probleme bei der Temperaturmessung sind dadurch bedingt, dass der Messfleckdurchmesser des Quotientenpyrometers unabhängig von der Brennfleckgröße konstant etwa 20 mm beträgt, somit würden auch die kalten Bereiche um den heißen Brennfleck gemessen. Die daraus resultierende Abweichung der gemessenen Temperatur kann nach Gleichung 3.5 abgeschätzt werden: Nimmt man beispielsweise einen Brennfleckdurchmesser von 10 mm mit einer Temperatur von beispielsweise 900 °C an, und geht man näherungsweise davon aus, dass die Schicht außerhalb des Brennflecks weiterhin Raumtemperatur hat sowie dass die Temperaturverteilung im Brennfleck homogen ist, beträgt der Fehler bei der Temperaturmessung < 1 K, ist also vernachlässigbar.

8.2 Homogenität des Brennflecks

Das Problem des eventuell inhomogenen Leistungsprofils bei geringen Arbeitsabständen wurde in Vorversuchen überprüft. Abbildung 8.1 zeigt die Oberfläche einer beschichteten Laserprobe nach zehn Zyklen mit 2 s Haltezeit bei 1200 °C Solltemperatur mit einem Arbeitsabstand von 200 mm. Die Oberfläche ist gleichmäßig oxidiert, was nicht auf eine inhomogene Aufheizung hindeutet. Sollte das Leistungsprofil dennoch inhomogen sein, scheint dies durch laterale Wärmeleitung oder

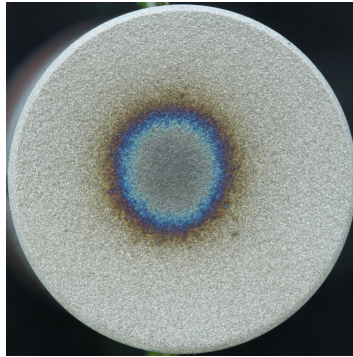


Abbildung 8.1: 50 mm dicke Laserprobe mit 90 μm NiCuCrAl/Rene80-Schicht nach zehn Zyklen für 2 s bei 1200 °C Solltemperatur, Arbeitsabstand 200 mm. Gleichmäßige Oxidation im Bereich der Laserbestrahlung deutet auf relativ homogenes Leistungsprofil des Lasers hin.

Mehrfachreflexion des Laserstrahls an der rauen Oberfläche (Kapitel 2.2.5) ausgeglichen zu werden.

8.3 Vermessung des Brennfleckdurchmessers

Die Größe des Brennflecks kann anhand der Oxidation in Abbildung 8.1 nicht abgeschätzt werden, da aufgrund der lateralen Wärmeleitung die Grenzen des Brennflecks nicht mehr auszumachen sind. Um den Brennfleckdurchmesser zu bestimmen, wurde daher eine Keramikplatte mit Magnetit-Pulver (Fe_3O_4) bestrichen. Diese Platte wurde für 200 ms mit einer

Oberflächensolltemperatur von 1200 °C im Laser bestrahlt. Aufgrund der schnellen Aufheizung der schlecht anhaftenden Pulverpartikel (siehe auch die Überlegungen zur Schwärzung der Proben in Kapitel 3.2.2) wandelt sich das schwarze Magnetit im Bereich des Brennflecks in rötliches Hämatit (Fe_2O_3) um, siehe Abbildung 8.2. Der Durchmesser des entstandenen roten Flecks entspricht dem Durchmesser des Brennflecks.

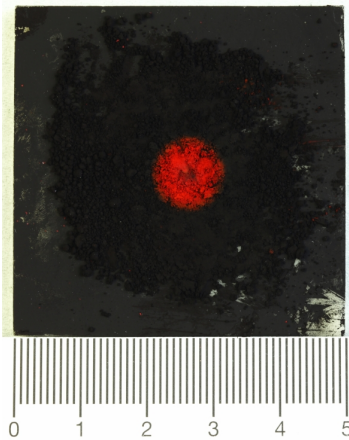


Abbildung 8.2: Mit Eisenoxid beschichtete Keramikplatte zur Messung des Brennfleckdurchmessers (Arbeitsabstand 200 mm) mit Maßstab [cm].

Die gemessenen Brennfleckdurchmesser sind in Abbildung 8.3 in Abhängigkeit vom Arbeitsabstand eingetragen. Bei einem Arbeitsabstand < 200 mm wurde der Laser aus Sicherheitsgründen nicht mehr betrieben, um eine Beschädigung der Optik durch eventuelle Reflexionen auszuschließen. Der so

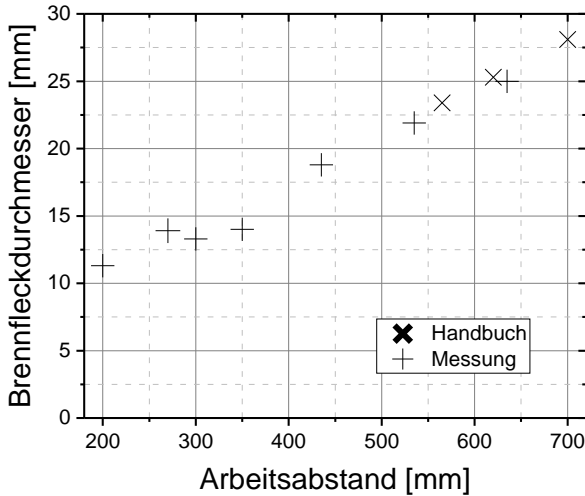


Abbildung 8.3: Brennfleckdurchmesser des Laserprüfstandes in Abhängigkeit des Arbeitsabstandes: Messung und Angaben aus dem Handbuch [53].

mögliche minimale Brennfleckdurchmesser beträgt ≈ 11 mm, die erforderliche Versuchskonfiguration zum Einstellen einer brennkammerähnlichen Belastung (siehe Abbildung 7.9) ist demnach nicht möglich. Dennoch kann, einen Einkoppelgrad von $\eta_A = 0,8$ bis $\eta_A = 0,9$ (Tabelle 7.1) vorausgesetzt, ein maximaler spezifischer Wärmestrom von 30 MW/m^2 erreicht werden, was in anderen Prüfständen in der Literatur (siehe Kapitel 2.3.1) nur in extrem aufwändigen Testkonfigurationen mit einem Plasmastrahl oder in kompletten Triebwerkstests erreicht wurde.

8.4 Fazit

Obwohl eine realistische Abbildung eines Raketenzyklus im Labormaßstab auch im Laserprüfstand nicht möglich war, konnten mit der neuen Versuchskonfiguration hohe Wärmeströme erzielt werden, mit denen sich unterschiedliche Belastungsszenarien nachbilden und Schädigungsmechanismen provozieren lassen.

Durch die gute Zugänglichkeit der Proben für Temperaturmessungen können diese Versuche gut in FE-Simulationen abgebildet werden. So können mit unterschiedlichen Belastungen erzielte Schichtschädigungen nachmodelliert werden und in Zukunft auf das Modell des Brennkammersegments übertragen werden, so dass auch für unterschiedliche Brennkammerkonfigurationen und Wärmelasten optimale Schichtsysteme ausgelegt werden können.

9

Schädigungsmodell

Aus den beobachteten Schichtschädigungen in den Zykliversuchen (Kapitel 5) und den Erkenntnissen der Finite-Elemente-Simulationen (Kapitel 7) kann ein Schädigungsmodell für das hier entwickelte Wärmedämmschichtsystem NiCuCrAl-Haftvermittler + Rene80-Wärmedämmschicht aufgestellt werden. Dabei können, je nach Einsatzbedingungen, folgende Schädigungsmechanismen erwartet werden:

- Grenzflächendelamination
- Buckling
- Vertikale Risse
- Kirkendall-Poren

Diese Schädigungsmechanismen wurden im Verlauf dieser Arbeit bereits diskutiert und es wurden mögliche Ursachen herausgearbeitet. Mithilfe der FE-Simulationen wurden die

Lasten in den Schichten untersucht, um mögliche Versagens-szenarien der Schichten im Einsatz in Raketenbrennkammern herauszuarbeiten.

Im Folgenden sollen zusammenfassend die wesentlichen Erkenntnisse und Hypothesen zur Schichtschädigung der Finite-Elemente-Simulationen mit den Ergebnissen der Zyklierexperimente zu einem Schädigungsmodell verknüpft und kritisch hinterfragt werden. Dabei werden die Übereinstimmungen von Simulation und Experiment herausgearbeitet sowie wesentliche Widersprüche diskutiert.

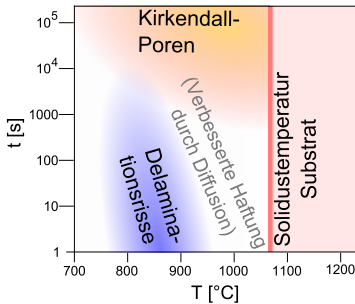
Dieses Kapitel stellt eine Übersicht dar, detaillierte Ausführungen und Diskussionen finden sich in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit, auf die im Text verwiesen wird.

9.1 Grenzflächenschädigung

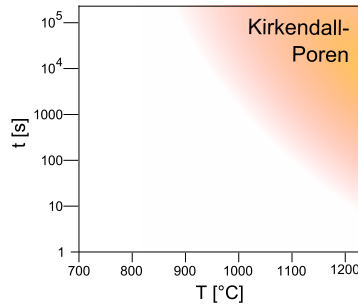
Die Grenzflächen zwischen den Teilschichten sowie zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht können durch Delaminationsrisse und diffusionsbedingte Kirkendall-Poren geschädigt werden. Aus den Untersuchungen in dieser Arbeit lassen sich kritische Temperatur- und Einsatzzeitbereiche ableiten, in denen bestimmte Schädigungsmechanismen verstärkt zu erwarten sind. Diese sind in Abbildung 9.1 visualisiert¹ und werden im Folgenden erläutert. Bei den hier gezeigten Schädigungsmechanismen wird lediglich die mikroskopische Schädigung der Grenzflächen betrachtet. Weitere Schädigungen, wie beispielsweise ein Versagen des Kupfersubstrats im Raketentrieb-

¹Hier wurde eine zyklische Belastung zugrunde gelegt, wie sie auch durch mehrmalige Starts eines Raketentriebwerks auftritt.

werk durch Überhitzen und Aufbeulen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.



(a) Substrat/Haftvermittler



(b) Haftvermittler/Wärmedämmschicht

Abbildung 9.1: Zu erwartende Grenzflächenschädigung abhängig von der Grenzflächentemperatur und Einsatzzeit für das hier untersuchte System aus CuCr1Zr-Substrat, NiCuCrAl-Haftvermittler und Rene80-Wärmedämmschicht.

9.1.1 Delaminationsrisse

Substrat/Haftvermittlerschicht Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Haftvermittlerschicht entstehen hohe Spannungen senkrecht zur Schichtoberfläche im Rauheitsprofil der Grenzfläche Substrat/Haftvermittlerschicht (Abbildung 5.4). Im hier betrachteten Schichtsystem wurde in den Simulationen ein Spannungsmaximum bei einer Grenzflächentemperatur von 500 °C bis 600 °C beobachtet.

Diese vertikalen Grenzflächenspannungen wurden auch schon in anderen Arbeiten mit einer Delaminationsrissbildung in Verbindung gebracht [12, 31, 47, 98, 121, 125, 136]. Tatsächlich konnte in den Laserzyklrierexperimenten eine Erhöhung der Delaminationsrissdichte beobachtet werden. Obwohl alle hier betrachteten Schichten bei Grenzflächentemperaturen $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ getestet wurden und so bei jedem Aufheiz- und Abkühlvorgang den Bereich maximaler Grenzflächenspannung durchlaufen haben, wurden die Delaminationsrisse verstärkt im Bereich von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ Grenzflächentemperatur beobachtet. Diese Diskrepanz konnte mit zunehmender plastischer Verformung und Kriechrelaxation bei höheren Temperaturen erklärt werden, wodurch nach dem Abkühlen zusätzliche Grenzflächenspannungen entstehen (siehe Kapitel 5.1). Bei Temperaturen $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde wiederum eine geringere Rissdichte beobachtet, obwohl auch hier beim Aufheizen und Abkühlen der Bereich maximaler Grenzflächenspannung durchlaufen wird. Hier wird jedoch die Adhäsion der Schichten zunehmend durch Interdiffusion während der Haltezeiten im Laserversuch verbessert, was zu einer Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrate für Rissfortschritt führt; eine Erhöhung der Delaminationsrissdichte konnte daher bei diesen Temperaturen nicht mehr beobachtet werden.

Haftvermittler-/Wärmedämmschicht Eine Bildung von Delaminationsrissen kann aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Haftvermittler- und Wärmedämmschicht zwar erwartet werden; da der Unterschied jedoch geringer ist als zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht (Kapitel 6.1.1), treten geringere Grenzflächenspannungen

gen auf und es sind demnach weniger Delaminationsrisse zu erwarten als an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler. Tatsächlich wurde weder in den Isothermen noch in den Laserzykliserperimenten eine signifikante Erhöhung der Delaminationsrissdichte an der Grenzfläche Haftvermittler/Wärmedämmschicht im Gegensatz zum Zustand unmittelbar nach dem Beschichten beobachtet.

9.1.2 Kirkendall-Poren

Substrat/Haftvermittlerschicht Diffusionsbedingte Kirkendall-Poren (Kapitel 5.4) spielen aufgrund des hohen chemischen Gradienten und der Anfälligkeit des Systems Kupfer/-Nickel eine große Rolle. Diese Poren bilden sich bevorzugt an den Grenzflächen, was eine Verringerung des Wärmestroms sowie eine verringerte Adhäsion der Schichten zur Folge haben kann.

Da der Effekt der Diffusion und Porenbildung kumulativ und irreversibel ist, hängt es lediglich von Zeit und Temperatur ab, ob eine signifikante Porosität zu erwarten ist, die Anzahl der Zyklen ist hier irrelevant². Da der Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Porenbildung bereits eingehend untersucht wurde, können beide Werte aus Abbildung 9.1 ohne weitere Untersuchungen als Designkriterien für Schichten in der Brennkammer übernommen werden. Durch eine geeignete Wahl der Schichtdicken können die Temperaturen an den Grenzflächen so weit verringert werden, dass während der er-

²Strenggenommen kann die Diffusionsgeschwindigkeit und die Keimbildung der Poren durch plastische Verformung und Gitterverzerrung durch hohe Spannungen an der Grenzfläche geringfügig beeinflusst werden.

warteten Einsatzzeit von maximal 6 h keine signifikante Porenbildung mehr zu erwarten ist.

Haftvermittler-/Wärmedämmschicht Kirkendall-Poren entstehen an der Grenzfläche Haftvermittler/Wärmedämmschicht während der maximal angestrebten Einsatzzeit von 6 h erst ab einer Temperatur von etwa 1000 °C. Diese Temperatur wird laut Simulationen jedoch schon bei einer Wärmedämmschichtdicke von 45 µm und einer Haftvermittlerschichtdicke von 45 µm um ≈ 200 K unterschritten (siehe Abbildung 5.21). Eine Schädigung der Grenzfläche Haftvermittler-/Wärmedämmschicht durch Kirkendall-Poren kann also ausgeschlossen werden.

9.2 Schädigung durch horizontale Spannungen

Horizontale Spannungen (parallel zur Schichtoberfläche) entstehen durch unterschiedliche thermische Dehnung von Substrat und Schicht aufgrund von Temperaturgradienten und unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Im hier untersuchten Schichtsystem hängt das Vorzeichen dieser Spannungen von den Versuchsrandbedingungen ab: Im Laserversuch in Kapitel 5 ist die thermische Ausdehnung des Substrats kaum gezwängt, außerdem ist der Wärmestrom so niedrig, dass der Effekt des unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht überwiegt. In der Brennkammer ist die thermische Ausdehnung der Brennkammerwand durch den kalten Nickelmantel gezwängt, außerdem überwiegt aufgrund des hohen Wärmestroms der Effekt der

unterschiedlichen thermischen Dehnung aufgrund hoher Temperaturunterschiede zwischen heißer Schicht und kaltem Substrat. So entstehen bei hohen Temperaturen im Laserversuch Zugspannungen und in der Brennkammer Druckspannungen in den Schichten. Relaxieren diese Spannungen, kann es nach dem Abkühlen zu einer Umkehr des Vorzeichens der Spannungen kommen, was im Laserversuch zu Druckspannungen und in der Brennkammer zu Zugspannungen in der Schicht führt. Druckspannungen führen zu einem Aufbeulen (Buckling) der Schicht, Zugspannungen können vertikale Risse begünstigen.

Der Einfluss der Kriechrelaxation auf die horizontalen Spannungen und die möglichen Schädigungen werden im Folgenden näher erläutert; außerdem wird die in Kapitel 5.2.1 aufgestellte Hypothese zum Mechanismus des Bucklings kritisch hinterfragt.

9.2.1 Buckling

Auf Basis der Simulationen in Kapitel 7.2 wurde die Hypothese aufgestellt, dass Zugspannungen bei hohen Temperaturen im Laserversuch relaxieren können, so dass sich beim anschließenden Abkühlen Druckspannungen ausbilden. Diese können zu einem Aufbeulen (Buckling) oder Abplatzen der Schicht führen; dieses Versagen konnte experimentell in den Laserversuchen nachgewiesen werden.

Auch in isothermen Versuchen ist nach dem Aufheizen aufgrund des höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats eine Zugspannung in der Schicht zu erwarten. Aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten fällt der höhere Wärmeausdehnungskoeffizient hier sogar noch stärker ins Gewicht als bei den Laserzyklierversuchen. Zudem kann aufgrund der

längeren Haltezeiten (> 6 h) bei gleicher Temperatur eine stärkere Relaxation der Zugspannung als im Laserversuch erwartet werden. Dennoch konnte selbst nach 10 Zyklen mit 6 h Haltezeit kein Aufbeulen der Schichten in den isothermen Versuchen beobachtet werden.

Das unterschiedliche Verhalten hinsichtlich Buckling in den Laser- und isothermen Versuchen kann mit einer verbesserten Adhäsion der Schicht durch Interdiffusion an der Grenzfläche erklärt werden 5.4. Zudem geschieht die Aufheizung im Strahlungssofen verglichen mit dem Laserprüfstand relativ langsam, sodass die Temperaturdifferenz zwischen Schichtoberfläche und Substrat vernachlässigbar gering ist. Daher ist das in den Simulationen beobachtete transiente Maximum der Druckdehnung in der Schicht während des Aufheizens im Laserversuch in den isothermen Versuchen nicht zu erwarten, die Druckdehnung bei niedrigen Temperaturen ist demnach auch während des Aufheizzyklus allein durch die Relaxation bei hohen Temperaturen bestimmt.

Des Weiteren wurde die Hypothese aufgestellt, dass Delaminationsrisse an der Substrat/Schicht-Grenzfläche im Laserversuch zu einem stark verringerten Wärmestrom in das Substrat und damit zu einem Überhitzen der Schicht führen können, was zusätzliche Druckdehnung erzeugt und damit das Buckling begünstigt. Dieser Effekt kann in isothermen Versuchen aufgrund der geringen Wärmeströme und der gleichmäßigen Erhitzung von allen Seiten im Strahlungssofen vernachlässigt werden.

Isotherme Versuche mit einem gradierten Schichtsystem bei Grohne [60] führten schon nach dem ersten Abkühlzyklus zu einem großflächigen Aufbeulen der Schicht, was die Exis-

tenz von Druckspannungen in der Schicht nach dem Abkühlen bestätigt. Dass diese Druckspannungen bei den gradierten Schichten zu einem Aufbeulen der Schicht führten, kann mit der schlechten Adhäsion der Schicht erklärt werden [60].

Buckling durch vorangegangene Grenzflächenschädigung

Ein Vergleich der simulierten Dehnungen in der Schicht mit analytischen Überschlagsrechnungen nach Hutchinson et al. [69] zeigte, dass extreme Druckdehnungen in der Schicht notwendig wären, um das in den Experimenten beobachtete Buckling zu erzeugen (Kapitel 5.2.1). Da die Druckdehnungen in den Simulationen jedoch weitaus niedriger waren als die für das Buckling kritische Dehnung, wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Schichten nur beim Vorhandensein von großflächigen Delaminationsrissen an der Grenzfläche Substrat/Schicht aufbeulen können: Diese Risse würden zu einer Verringerung des Wärmestroms und damit zu einer Überhitzung der Schicht in diesem Bereich führen. Dies konnte in Simulationen mit einem Mikroriss an der Grenzfläche bestätigt werden: Hier wurden hohe Druckdehnungen in der Schicht oberhalb der Delamination beobachtet [40].

Diese Hypothese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell überprüft werden. Es wurde jedoch beobachtet, dass Buckling in den Laserversuchen in einem Temperaturbereich auftritt, in dem ebenfalls verstärkt Delaminationsrisse beobachtet wurden. Eine Möglichkeit der Validierung besteht zukünftig in der Zyklisierung von beschichteten Proben mit manipulierter Substrat/Schicht-Grenzfläche. Definierte Bereiche der Grenzfläche könnten beispielsweise beim Sandstrahlen maskiert werden, um einen definierten Delaminationsriss zu

provozieren und so den Einfluss dieses Risses auf die Neigung zum Buckling zu überprüfen.

9.2.2 Vertikale Risse

In Kapitel 7.2 wurden in den Simulationen hohe Zugdehnungen in den Schichten in der Raketenbrennkammer beobachtet. Daraus wurde geschlussfolgert, dass vertikale Risse in der Schicht entstehen können.

Tatsächlich wurden von Fedorov et al. [36] bei Tests an einer beschichteten Brennkammer vertikale Risse in der Schicht beobachtet. Diese entstehen an der Oberfläche der Chrom-Wärmedämmschicht und wachsen mit jedem Zyklus in Richtung Substrat, wobei sich die Rissfortschrittsrate mit Erreichen der Nickel-Haftvermittlerschicht signifikant verringert.

Ob auch die in dieser Arbeit verwendete Wärmedämmschicht auf Nickelbasis eine ähnliche Rissanfälligkeit zeigt, bleibt zu prüfen. Da ein Risswachstum hauptsächlich gegen Ende des Abkühlzyklus erwartet wird, können hierzu mechanische Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt werden, um kritische Bruchdehnungen zu ermitteln. Denkbar wären beispielsweise Zugversuche oder Biegeversuche an beschichteten Kupfersubstraten, wobei der vergleichsweise geringe E-Modul und die hohe Dehngrenze der ausscheidungsgehärteten Kupferlegierung hohe Spannungen in der Schicht ermöglichen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Wärmedämmschichtsystem für die Kupferwand von Flüssigkeitsraketenbrennkammern entwickelt. Dazu wurden verschiedene Schichtkonzepte, welche in vorangegangenen Untersuchungen von Schloesser vorgeschlagen wurden [125], weiterentwickelt und in isothermen sowie Laserzyklieexperimenten miteinander verglichen. Die untersuchten Wärmedämmschichtsysteme wurden durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen hergestellt und bestanden aus einer metallischen Wärmedämmschicht und einer Haftvermittlerschicht. Als Kandidaten für die Wärmedämmschicht wurde sowohl die Nickelbasislegierung Rene80 als auch eine experimentelle CoRe-Legierung untersucht. Als Haftvermittlerschicht wurde eine neuentwickelte NiCuCrAl-Legierung verwendet. Eine gradierte Haftvermittlerschicht aus den beiden Komponenten Kupfer und Wärmedämmschichtlegierung, wie bei Schloesser [125] vorgeschlagen, versagte schon relativ früh im Laserzyklierversuch und wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

In den thermischen Versuchen wurden vier Schädigungsmechanismen beobachtet: Delaminationsrisse an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler, ein Aufbeulen der Schicht (Buckling), vertikale Risse und Kirkendall-Porosität. Vertikale Risse wurden in den Laserversuchen nur an Schichtkombinationen beobachtet, welche für die weitere Schichtentwicklung in dieser Arbeit irrelevant waren, und wurden daher nicht weiter untersucht. Die übrigen Schädigungsmechanismen wurden in Kapitel 5 eingehend diskutiert und kritische Temperaturen identifiziert. Daraus wurden Hypothesen zu den zugrundeliegenden Lasten erarbeitet.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Anfälligkeit der Kombination NiCuCrAl-Haftvermittler/CoRe-Wärmedämmschicht für die Bildung von Kirkendall-Poren wurde für weitere Untersuchungen der Fokus auf die Rene80-Wärmedämmschicht gelegt, und es wurde folgendes Schichtsystem ausgewählt:

45 µm NiCuCrAl + 45 µm Rene80

Um die Lasten in den Schichten näher zu untersuchen und die Schädigung im Laserversuch auf Schichten in Raketenbrennkammern übertragen zu können, wurden Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt. Dazu wurden zunächst umfangreiche Messungen an freistehenden Schichten durchgeführt, mit denen thermophysikalische und mechanische Materialparameter bestimmt wurden. Die gemessenen Materialparameter stimmten meist gut mit Literaturwerten überein, Abweichungen konnten auf Unterschiede in der Schichtstruktur zurückgeführt werden. Lediglich die Wärmekapazität und aufgrund der Fehlerfortpflanzung auch die Wärmeleitfähigkeit konnten nicht akkurat gemessen werden. Der daraus

resultierende Fehler hat zwar kaum Einfluss auf die Schlussfolgerungen in dieser Arbeit (siehe Kapitel 6.1.5), sollte aber für eine spätere Schichtauslegung genauer bestimmt werden, um erforderliche Schichtdicken bestimmen zu können.

In den Finite-Elemente-Simulationen wurden im Wesentlichen die horizontalen Dehnungen in der Schicht im Laser-versuch und in der Brennkammer analysiert und mit der hier beobachteten Schädigung im Laser-versuch und der in der Literatur beschriebenen Schädigung in der Brennkammer verglichen. Aus den Simulationsergebnissen wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Schädigungen im Wesentlichen auf Plastizität bei hohen Temperaturen beruhen: Hohe plastische Druckdehnungen in der Schicht in der Brennkammer führen zu hohen elastischen Zugdehnungen nach dem Abkühlen, welche, anders als im Laser-versuch beobachtet, vertikale Risse begünstigen können. Diese wesentliche Ursache für diese unterschiedliche Schädigung sind die niedrigeren Wärmeströme und die vernachlässigbare Zwängung der Deformation der Schicht im Laser-versuch. Daher wurden hier in den Simulationen plastische Zugdehnungen in der Schicht bei hohen Temperaturen beobachtet, welche analog zur Brennkammer nach dem Abkühlen zu elastischen Druckdehnungen führen. Diese Dehnungen sind jedoch vergleichsweise gering und können keine alleinige Ursache für das beobachtete Aufbeulen der Schicht sein. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass eine hinreichend große Fehlstellendichte an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler (beispielsweise Delaminationsrisse) für eine extreme Aufheizung einzelner Bereiche der Schicht sorgt, was zu hinreichend großen Druckdehnungen führen würde.

Aufgrund der unterschiedlichen Lasten und Schädigungen in Brennkammer und Laserversuch, welche sowohl in den Simulationen als auch in Experimenten und Literatur beobachtet wurden, wurde eine neue Versuchskonfiguration definiert, welche im Laserversuch eine größere Ähnlichkeit zum Belastungszyklus in der Brennkammer erzeugen soll. Dieser modifizierte Laserversuch führt zwar immer noch nicht zu vergleichbaren Lasten wie in der Brennkammer, die erreichten Wärmeströme und Temperaturgradienten sind jedoch höher als in den meisten anderen Versuchen in der Literatur (siehe Kapitel 2.3.1). Außerdem lässt sich dieser Versuch gut in Simulationen abbilden und kann so in Zukunft als Validierungsexperiment für Simulationen mit umfangreichen Schädigungsmodellen dienen.

In der vorliegenden Arbeit wurde bisher ein Wärmedämmschichtsystem für den Einsatz in Raketenbrennkammern entwickelt, in thermischen Versuchen getestet und die auftretenden Schädigungsmechanismen mittels FE-Simulationen untersucht. Daraus wurde ein Schädigungsmodell und ein modifizierter Laserzyklierversuch entwickelt, die zukünftig als Werkzeug für eine Schichtauslegung dienen können. Um die Zuverlässigkeit der Schichtauslegung zu erhöhen, sollten künftig neben Schädigungen wie Rissfortschritt und Buckling ebenfalls verbesserte Materialmodelle berücksichtigt werden. Da die Schichtschädigung hauptsächlich durch Plastizität bei hohen Temperaturen bestimmt ist und die Schichten bis zu einer homologen Temperatur von 0,95 eingesetzt werden, muss ein Kriechen der Schichten modelliert werden. Dazu können mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau Druckversuche mit verschiedenen Dehnraten durchgeführt werden, um

ein Kriechgesetz für die Simulationen aufzustellen. Weiterhin sollte eine Änderung der Materialparameter durch die thermische Vorgeschichte berücksichtigt werden: Beispielsweise erhöht sich der E-Modul der Schichten durch Sintervorgänge, und auch die Wärmeleitfähigkeit könnte sich durch Diffusion und Versinterung signifikant ändern.

Für die Modellierung der Schichtschädigung durch Delamination/Buckling und vertikale Risse sind Werte für die Risszähigkeiten erforderlich, welche beispielsweise in Vierpunktbiegeversuchen bestimmt werden können [119]. Bei der Risszähigkeit an der Grenzfläche Substrat/Haftvermittler sollte zudem ein Einfluss der thermischen Vorgeschichte berücksichtigt werden, da nach längerer Einsatzzeit eine Diffusionszone an der Grenzfläche zu einer verbesserten Adhäsion sowie durch Plastifizierung an der Risspitze zu einer erhöhten Risszähigkeit führen kann. Andererseits kann die Risszähigkeit durch Bildung von Kirkendall-Poren herabgesetzt werden.

Bei der Modellierung der vertikalen Risse sollte zunächst berücksichtigt werden, dass die in der Literatur erwähnten Risse an einer Chrom-Wärmedämmschicht beobachtet wurden [36]. Ob die in dieser Arbeit verwendete Rene80-Schicht ebenfalls anfällig für vertikale Risse ist, muss noch geprüft werden, Vergleiche mit anderen Schichten (z. B. NiCrAlY) in dieser Arbeit lassen jedoch auf eine vergleichsweise gute Beständigkeit gegen vertikale Risse schließen.

Die Modellierung des Bucklings und eventueller vertikaler Risse kann in Zukunft am modifizierten Laserzyklierversuch validiert werden. Beispielsweise kann mit einer variablen Schichtdicke ein unterschiedlicher Temperaturgradient und eine unterschiedliche elastisch gespeicherte Energie in der

Schicht erzeugt werden; beispielsweise wurde bereits in Versuchen eine schichtdickenabhängige Anfälligkeit für Buckling beobachtet. Diese Versuche sollten ausgeweitet werden, um kritische Lasten zu identifizieren und im Modell nachzubilden. Ebenfalls kann der Einfluss der Fehlstellen an der Substrat/Schicht-Grenzfläche durch manipulierte Substratoberflächen vor dem Beschichten untersucht und auf die Simulationen übertragen werden.

Werden die oben vorgeschlagenen Verbesserungen und Modifikationen umgesetzt, können zukünftig anhand von Laborversuchen Schädigungen von Schichten in Raketentriebwerken abgebildet werden und optimale Schichtkonfigurationen ausgelegt sowie die Lebensdauer der Schichten vorhergesagt werden.

Anhang

A

Verwendete Formelzeichen

A	Flächeninhaltsmaßzahl
α	Wärmeausdehnungskoeffizient
α	Wärmeübergangskoeffizient
c	Spezifische Wärmekapazität (pro Masseinheit)
c	Konzentration
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
D	Diffusionskoeffizient
\tilde{D}	Chemischer Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
E	E-Modul
ε	Emissionsgrad (Emissivität)
ε	Mechanische Dehnung (Elastisch + Plastisch)
ε_E	Elastische Dehnung
ε_P	Plastische Dehnung
η_A	Einkoppelgrad
\bar{F}	Sichtfaktor
f	Resonanzfrequenz
ΔH	Aktivierungsenergie

h	Plancksches Wirkungsquantum
j_D	Diffusionsstromdichte
k	Boltzmannkonstante
l_c	Kritische Risslänge
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Lichtwellenlänge
M	Ausstrahlung
M_λ	Spektrale Spezifische Ausstrahlung
ν	Querkontraktionszahl
P	Leistung
π	Kreiszahl
\dot{q}	Spezifischer Wärmestrom (pro Flächeneinheit)
R	Universelle Gaskonstante
R_P	Fließgrenze (0,2 %-Dehngrenze)
ρ	(Massen-)Dichte
σ	Mechnische Spannung
σ_B	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ_{dB}	Druckfestigkeit
$\sigma_{d0,2}$	0,2 %-Stauchgrenze
T	Temperatur
T_r	Reale Oberflächentemperatur im Laserversuch
T_s	Gemessene Oberflächentemperatur im Laserversuch
t	Zeit

B

Materialparameter für die FEM-Simulationen

Tabelle B.1: CuCr1Zr 1.0 (Verwendet in [14], zur Optimierung der Randbedingungen in Kapitel 7 sowie zur Abschätzung der Schichtdicke in Kapitel 4.4.)

T [K]	λ [W/mK]
293,14	320 [1]
373,14	315 s. o.
473,14	324 s. o.
573,14	333 s. o.
673,14	336 s. o.

T [K]	ρ [kg/m ³]
293,14	8910 [1]

T [K]	E Gpa	ν
293,14	120	0,3 [1, 34]

B Materialparameter für die FEM-Simulationen

873,14	87	0,31	Materialmodell (unveröffentlicht) v. Schloesser für Simulation in [125]
--------	----	------	--

T [K]	α [10^{-6} K^{-1}]	
373,14	16,30	[1]
473,14	17,00	[1]
573,14	17,60	[1, 28]
873,14	18,30	[28]
973,14	19,00	s. o.
1173,14	19,80	s. o.
1356,14	20,90	s. o.

T [K]	c [J/KgK]	
293.14	370	[1]
373.14	450	s. o.
473.14	480	s. o.
573.14	500	s. o.
673.14	500	s. o.

T [K]	R_P [Mpa]	ϵ_P	
293	380	0	[1, 10, 166]
573	250	0	s. o.
723	200	0	Abgeschätzt
873	150	0	s. o.
973	70	0	s. o.

Tabelle B.2: CuCr1Zr 2.1 (Verwendet für die Simulationen in Kapitel 7 und in [40])

T [K]	λ [W/mK]	
293,14	340	[1, 103] (lösungsgeglüht)
400,00	340	s. o.
600,00	350	s. o.
800,00	340	s. o.
1200,00	320	s. o.

T [K]	ρ [kg/m ³]	
293,14	8900	[1, 103]

T [K]	E Gpa	ν	
294,14	123	0,3	[32, 34]
573,14	99	0,3	s. o.
873,14	72	0,3	s. o.
1073,14	68	0,3	s. o.

T [K]	α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	
10,00	11,00	[150] (reines Cu)
100,00	14,20	s. o.
200,00	16,00	s. o.

Ab 373,14 K Wie CuCr1Zr 1.0

T [K]	c [J/KgK]	
40	50	[148] (reines Cu)

100	250	s. o.
150	320	s. o.
200	350	s. o.
300	400	[103, 163]
800	450	s. o.
1000	470	s. o.
1200	500	s. o.

T [K]	R_P [Mpa]	ε_P
294	420	0,00 [32]
294	460	0,05 s. o.
294	470	0,10 s. o.
573	340	0,00 s. o.
573	350	0,05 s. o.
873	200	0,00 s. o.
1073	30	0,00 s. o.
1300	10	0,00 s. o.

Tabelle B.3: NiCrAlY 2.0 (Verwendet in [14] sowie zur Abschätzung der Schichtdicke in Kapitel 4.4.)

T [K]	λ [W/mK]
800	12 [7, 101](Mittelwerte)
1300	17 s. o.

T [K]	ρ [kg/m ³]	
293,14	6900	Messung an Quadern

T [K]	E GPa	ν	
293,14	120	0,3	ν : [146] E : [88]
673,14	100	0,3	s. o.
1073,14	80	0,3	s. o.
1273,14	70	0,3	s. o.

T [K]	α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	
400	13,0	Eigene Messung (Abb. 6.2)
500	12,9	s. o.
600	13,1	s. o.
700	13,4	s. o.
800	13,7	s. o.
900	14,0	s. o.
1000	14,3	s. o.
1100	15,6	s. o.
1400	19,0	s. o.

T [K]	c [J/KgK]	
343,14	460	Bulkmaterial (Abb. 6.11)
473,14	410	s. o.
673,14	330	s. o.

B Materialparameter für die FEM-Simulationen

873,14	230	s. o.	
1073,14	400	s. o.	
T [K]	R_P [Mpa]	ε_P	
294,14	1190	0,000	Druckversuche (Messfehler bei ε_P)
294,14	1620	0,001	s. o.
294,14	1800	0,002	s. o.
294,14	1920	0,003	s. o.
773,14	1200	0,000	s. o.
773,14	1600	0,001	s. o.
773,14	1760	0,002	s. o.
873,14	900	0,000	s. o.
873,14	1310	0,005	s. o.
873,14	1500	0,010	s. o.
873,14	1600	0,020	s. o.
873,14	1610	0,025	s. o.
973,14	380	0,000	s. o.
973,14	480	0,005	s. o.
973,14	530	0,010	s. o.
973,14	570	0,020	s. o.
973,14	590	0,040	s. o.
1073,14	100	0,000	s. o.
1073,14	120	0,050	s. o.
1173,14	60	0,000	s. o.

1173,14	60	0,050	s. o.
---------	----	-------	-------

Tabelle B.4: NiCuCrAl 2.0 (Verwendet in [14] sowie zur Abschätzung der Schichtdicke in Kapitel 4.4.)

T [K]	λ [W/mK]
Wie NiCrAlY 2.0	

T [K]	ρ [kg/m ³]
293,14	7700
Messung an Quadern	

T [K]	E GPa	ν
Wie NiCrAlY 2.0		

T [K]	α [10^{-6} K^{-1}]	
323,14	13,7	Bulkmaterial (Abb. 6.4)
423,14	14,6	s. o..
523,14	14,9	s. o.
623,14	14,6	s. o.
723,14	14,2	s. o.
823,14	14,3	s. o.
923,14	14,8	s. o.
1023,14	16,0	s. o.
1123,14	17,7	s. o.
1223,14	18,9	s. o.

B Materialparameter für die FEM-Simulationen

1323,14	19,9	s. o.
1393,14	20,46	s. o.
T [K]	c [J/KgK]	
293,14	480	Bulkmaterial (Abb. 6.11)
400,00	490	s. o.
600,00	460	s. o.
700,00	400	s. o.
800,00	350	s. o.
900,00	370	s. o.
950,00	400	s. o.
1000,00	530	s. o.
1050,00	630	s. o.
1100,00	620	s. o.
1200,00	630	s. o.
T [K]	R_P [Mpa]	ϵ_P
294,14	1100	0,000
Druckversuche (Messfehler bei ϵ_P)		
473,14	1000	0,000
s. o.		
773,14	790	0,000
s. o.		
773,14	1100	0,005
s. o.		
773,14	1180	0,010
s. o.		
773,14	1230	0,015
s. o.		
823,14	540	0,000
s. o.		

823,14	860	0,005	s. o.
823,14	940	0,010	s. o.
823,14	990	0,015	s. o.
823,14	1010	0,020	s. o.
873,14	160	0,000	s. o.
873,14	290	0,010	s. o.
873,14	320	0,015	s. o.
973,14	70	0,000	s. o.
973,14	110	0,010	s. o.
973,14	120	0,020	s. o.
1073,14	60	0,000	s. o.
1073,14	75	0,010	s. o.
1073,14	80	0,020	s. o.

Tabelle B.5: NiCuCrAl 2.3 (Verwendet zur Optimierung der Randbedingungen in Kapitel 7)

T [K]	λ [W/mK]	
400	12	Messung an Schicht (Abb. 6.14)
800	12	s. o.
1000	20	s. o.
1200	24	s. o.
1250	23	s. o.

T [K] ρ [kg/m³]

B Materialparameter für die FEM-Simulationen

293,14	7670	Messung an Röhren (Abb. 6.8)
--------	------	------------------------------

T [K]	E GPa	ν	
293,14	150	0,3	ν : NiCrAlY 2.0 E : Zugvers. Abb. 6.23
600,00	140	0,3	Abgeschätzt nach Rene80 2.1
800,00	100	0,3	s. o.
1000,00	50	0,3	s. o.

T [K]	α [10^{-6} K^{-1}]	
400,00	14,8	Messung an Schicht (Abb. 6.4)
500	15,0	s. o.
600	14,8	s. o.
700	14,5	s. o.
800	14,7	s. o.
900	15,4	s. o.
1000	16,6	s. o.
1100	17,7	s. o.
1200	18,5	s. o.
1250	18,7	s. o.

T [K]	c [J/KgK]	
320	480	Wie NiCuCrAl 2.0, neu ausgewertet
400	500	s. o.
500	470	s. o.

600	470	s. o.
700	400	s. o.
800	360	s. o.
900	370	s. o.
950	420	s. o.
1000	540	s. o.
1050	640	s. o.
1100	620	s. o.
1150	600	s. o.
1200	630	s. o.
1250	630	s. o.
1300	460	s. o.
1400	370	s. o.
1450	330	s. o.

T [K]	R_P [Mpa]	ϵ_P	
294,14	1100	0	Wie NiCuCrAl 2.0, neu ausgewertet
473,14	1100	0	s. o.
773,14	1200	0	s. o.
823,14	1000	0	s. o.
873,14	400	0	s. o.
973,14	100	0	s. o.
1073,14	100	0	s. o.

Tabelle B.6: NiCuCrAl 2.5 (Verwendet für die Simulationen in Kapitel 7 und in [40])

T [K]	λ [W/mK]		
Wie NiCuCrAl 2.3			
T [K]	ρ [kg/m ³]		
Wie NiCuCrAl 2.3			
T [K]	E Gpa	ν	
80	160	0,3	ν : s. NiCrAlY 2.0 E : Messg. Abb. 6.19
400	145	0,3	s. o.
800	123	0,3	s. o.
900	90	0,3	extrapoliert
1000	60	0,3	s. o.
T [K]	α [10^{-6} K^{-1}]		
Wie NiCuCrAl 2.3			
T [K]	c [J/KgK]		
Wie NiCuCrAl 2.3			
T [K]	R_P [Mpa]	ϵ_P	
293	780	0,0000	Druckversuche Abb. 6.28
293	1000	0,0004	s. o.
293	1140	0,0010	s. o.
293	1220	0,0020	s. o.

673	700	0,0000	s. o.
673	920	0,0004	s. o.
673	1020	0,0010	s. o.
673	1100	0,0020	s. o.
673	1130	0,0030	s. o.
673	1160	0,0040	s. o.
673	1200	0,0060	s. o.
823	500	0,0000	s. o.
823	660	0,0004	s. o.
823	740	0,0010	s. o.
823	820	0,0020	s. o.
823	880	0,0030	s. o.
823	910	0,0040	s. o.
823	940	0,0060	s. o.
823	960	0,0090	s. o.
873	120	0,0000	s. o.
873	140	0,0002	s. o.
873	160	0,0004	s. o.
873	180	0,0008	s. o.
873	200	0,0020	s. o.
873	220	0,0030	s. o.
873	260	0,0060	s. o.
873	340	0,0200	s. o.

1300	30	0,0000	extrapoliert
------	----	--------	--------------

Tabelle B.7: Rene80 2.1 (Verwendet zur Optimierung der Randbedingungen in Kapitel 7 und in [40])

T [K]	λ [W/mK]	
400	9	Messung an Schicht (Abb. 6.15)
800	15	s. o.
1200	23	s. o.

T [K]	ρ [kg/m ³]	
293,14	7930	Messung an Röhrchen (Abb. 6.9)

T [K]	E GPa	ν	
293,14	120	0,3	ν : s. NiCrAlY 2.0 E : extrapoliert
823,14	120	0,3	Druckversuche (unvollständig)
873,14	110	0,3	s. o.
1023,14	70	0,3	s. o.

T [K]	α [10^{-6} K^{-1}]	
303,14	13,95	Messung an Schicht (Abb. 6.5)
403,14	12,93	s. o.
503,14	12,86	s. o.
603,14	13,00	s. o.
703,14	13,20	s. o.

803,14	13,40	s. o.
903,14	13,80	s. o.
1003,14	14,20	s. o.
1103,14	14,80	s. o.
1203,14	15,70	s. o.
1253,14	16,20	s. o.

T [K]	c [J/KgK]	
298	457	[109] (Bulkmaterial)
400	480	s. o.
600	519	s. o.
800	557	s. o.
1000	644	s. o.
1200	681	s. o.
1400	1100	s. o.

T [K]	R_p [Mpa]	ϵ_p	
294,14	2000	0	extrapoliert
723,14	1800	0	Druckversuche (unvollständig)
823,14	1890	0	s. o.
873,14	1590	0	s. o.
923,14	600	0	s. o.
1023,14	620	0	s. o.
1123,14	120	0	s. o.

Tabelle B.8: Rene80 2.4 (Verwendet für die Simulationen in Kapitel 7 und in [40])

T [K]	λ [W/mK]		
300	7,5	(Abb. 6.15) neu ausgewertet	
Ab 400 K wie Rene80 2.1			
T [K]	ρ [kg/m ³]		
Wie Rene80 2.1			
T [K]	E Gpa	ν	
82	200	0,3	ν : s. NiCrAlY 2.0 E : Abb. 6.18
900	155	0,3	s. o.
1100	100	0,3	s. o.
1500	60	0,3	s. o.
T [K]	α [10^{-6} K ⁻¹]		
Bis 1253,14 K wie Rene80 2.1			
1400	18,50	[109] (Bulkmaterial)	
T [K]	c [J/KgK]		
40	60	extrapoliert	
200	450	extrapoliert	
Ab 298 K wie Rene80 2.1			
T [K]	R_P [Mpa]	ϵ_P	
293	1000	0,0000	Druckversuche

293	1450	0,0005	s. o.
293	1600	0,0010	s. o.
293	1750	0,0020	s. o.
293	1800	0,0030	s. o.
293	1850	0,0050	s. o.
293	1850	0,0100	s. o.
673	1000	0,0000	s. o.
673	1300	0,0005	s. o.
673	1450	0,0001	s. o.
673	1570	0,0020	s. o.
673	1650	0,0030	s. o.
673	1730	0,0050	s. o.
673	1730	0,0070	s. o.
973	900	0,0000	s. o.
973	1050	0,0005	s. o.
973	1200	0,0010	s. o.
973	1350	0,0020	s. o.
973	1430	0,0030	s. o.
973	1530	0,0050	s. o.
973	1650	0,0100	s. o.
973	1650	0,0150	s. o.
1073	300	0,0000	s. o.
1073	450	0,0005	s. o.

B Materialparameter für die FEM-Simulationen

1073	500	0,0010	s. o.
1073	650	0,0030	s. o.
1073	700	0,0050	s. o.
1073	800	0,0100	s. o.
1073	800	0,0150	s. o.
1173	100	0,0000	s. o.
1173	200	0,0050	s. o.
1173	280	0,0300	s. o.
1300	50	0,0000	Extrapoliert
1300	55	0,0500	Extrapoliert

C

Datenarchivierung

C.1 Internes Bildnummernverzeichnis

2.12 M15_0884	66
3.2 TM13-3062	73
3.6 M17_0078	84
3.7 M16_0146	85
3.8 M16_1292	86
3.13 Z2016-10018	94
3.14 O17-0069	97
3.15 TM17-0660	100
3.16 Z2014-00888, Z2014-00893	101
4.1 Z2014-03986	119
4.2 Z2017-09168	121
4.3 M16_0904, Z2017-09169	122

5.1	Z2016-06019, Z2015-03555, Z2016-09829, Z2015-04504	127
5.2	TM17-0922	129
5.3	O17-0077, O17-0079	131
5.7	Z2016-06019, Z2016-06018	138
5.8	Z2015-03555	139
5.9	M15_0640, M15_0641, M15_0642, M15_0643, M15_0646, M15_0649	140
5.12	M16_0902, Z2016-08372, Z2016-09815, Z2016- 09841	146
5.14	TM17-0924	149
5.15	Z2016-01697, Z2016-01838	150
5.16	Z2017-01204	151
5.19	Z2015-04490, Z2015-04501, Z2017-01205, Z2017-01206, Z2015-04494, Z2015-04504 . .	156
5.20	Z2016-07781	157
5.22	Z2016-06042	159
6.26	M16_0869, M16_0870	204
8.1	M17_0455	239
8.2	M17_0512	240

C.2 Zuordnung der Proben zu den Messergebnissen

Alle Proben wurden kontinuierlich durchnummeriert. Eine detaillierte Liste mit Beschichtungsparametern, -Datum und weiteren Bemerkungen ist digital archiviert (Anhang C.3).

C.2.1 Laserversuche

Tabelle C.1: Reglereinstellungen Laserversuche.

Parameter	2 mm Substrat	50 mm Substrat
max. Ausgang	100 %	100 %
Reglergeschw.	2,0 ms	10,0 ms
Filter Ratio	2,0	2,0
Rampe	50 ms	0 ms
Verstärkung	5	5

Tabelle C.2: Probenzuordnung Laserversuche. Eine detaillierte Zuordnung der Proben zu den Messdaten der Lasersteuerung wird digital archiviert (Anhang C.3). *n*: Anzahl Zyklen, *T*: Solltemperatur Oberfläche, *t*: Haltezeit (inkl. Aufheizen). Substrat: Dicke des Cu-Substrats (2 mm oder 50 mm).

Probe	Substrat	Haftverm.	WDS	<i>n</i>	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [s]	Bemerkung
0135	2 mm	110 µm NiCrAlY	–	20	1100	10	Vertikale Risse
0194	2 mm	110 µm NiCuCrAl	–	20	1100	10	Keine Schädigung
0319	2 mm	–	110 µm Rene80	Instrumentierte Probe, versch. Zyklen			
0324	2 mm	–	110 µm Rene80	20	1100	10	Keine Schädigung
0359	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	–	–	–	Referenz
0360	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	20	1000	2	Buckling bei Zykl. 20
0365	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	15	1100	10	Keine Schädigung
0366	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	–	1000	2	Buckling bei Zykl. 5
0367	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	20	800	2	
0368	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	–	–	2	Referenz
0369	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	1200	2	

Tabelle C.2: Laserversuche (Fortsetzung)

Probe	Substrat	Haftverm.	WDS	<i>n</i>	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [s]	Bemerkung
0370	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	1000	2	
0372	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	900	2	
0373	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	1100	2	
0374	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	800	2	
0375	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm Rene80	20	900	2	
0377	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	–	–	–	Referenz
0378	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	1200	2	
0379	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	1000	2	
0380	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	900	2	Buckling bei Zykl. 3
0381	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	1100	2	
0382	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	800	2	
0383	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	900	2	
0385	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm Rene80	20	900	2	
0392	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	–	–	–	Referenz
0393	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	10	1000	2	Buckling bei Zykl. 2
0395	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	1100	2	Buckling bei Zykl. 20
0396	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	900	2	Buckling bei Zykl. 17
0397	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	–	–	–	Referenz
0398	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	1000	2	
0399	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	900	2	Buckling bei Zykl. 10
0400	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	800	2	
0401	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	1100	2	
0402	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	1200	2	
0404	2 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm CoRe	20	900	2	
0406	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm CoRe	–	–	–	Referenz
0407	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm CoRe	20	1000	2	
0408	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm CoRe	20	900	2	
0409	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm CoRe	20	1000	2	
0410	2 mm	20 µm NiCuCrAl	70 µm CoRe	20	1200	2	
0415	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm CoRe	–	–	–	Referenz
0416	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm CoRe	20	1000	2	
0417	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm CoRe	20	900	2	
0418	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm CoRe	20	1100	2	
0419	2 mm	70 µm NiCuCrAl	20 µm CoRe	20	1200	2	
0461	2 mm	45 µm NiCrAlY	45 µm Rene80	–	–	–	Referenz
0462	2 mm	45 µm NiCrAlY	45 µm Rene80	20	900	2	
0476	2 mm	45 µm NiCrAlY	45 µm CoRe	–	–	–	Referenz
0477	2 mm	45 µm NiCrAlY	45 µm CoRe	20	900	2	
0532	50 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	Instrumentierte Probe, versch. Zyklen			
0535	50 mm	45 µm NiCuCrAl	45 µm Rene80	10	1200	5	Arbeitsabstand 200 mm
0577	2 mm	45 µm NiCuCrAl	255 µm CoRe	5	900	2	Riss bei Zykl. 2

Tabelle C.3: Messung der Delaminationsrisse nach den Laser-
versuchen: Zuordnung der Proben zu den Bildnummern am
Lichtmikroskop.

Probe	Messungen	Bemerkung
0360	O15-0221	
0367	O16-0011	
0369	O15-0243	
0370	O15-0333	
0372	O15-0217	
0373	O16-0013	
0374	O15-0246	
0375	O15-0259	
0378	O15-0242	
0379	O15-0249	Vergleichsmessung: O15-0253
0380	O15-0216	
0381	O16-0012	
0382	O15-0241	
0383	O15-0256	
0385	O15-0329	
0398	O15-0247	
0399	O15-0258	
0400	O15-0293	
0401	O15-0292	
0402	O15-0290	
0404	O15-0331	
0407	O15-0254	
0408	O15-0255	
0409	O15-0294	
0410	O15-0289	
0416	O15-0248	
0417	O15-0257	
0418	O15-0285	
0419	O15-0291	

C.2.2 Isotherme Versuche

Tabelle C.4: Proben für die isotherme Wärmebehandlung, Abkühlung in Wasser.

Probe	T [°C]	t [h]	Bemerkung
45 µm NiCuCrAl + 45 µm Rene80			
0386	–	–	Referenz
0386A	800	6	
0386B	900	6	
0386C	700	6	
0386F	750	10x6	
0387A	750	6	
0387B	1000	6	
45 µm NiCuCrAl + 45 µm CoRe			
0424A	700	6	
0424B	800	6	
0424C	900	6	
0424D	750	6	
0424E	1000	6	
0424F	700	10x6	
0425A	–	–	
45 µm NiCrAlY + 45 µm Rene80			
0459D	750	6	Referenz
0460	–	–	
0460A	900	6	
0460B	800	6	
0460C	700	6	
0460D	1000	6	
0471	–	–	

C.2.3 Materialparameter

Tabelle C.5: Dilatometer (Expert Dilatometer MISURA ODLT 1200-30)

Probe	Material	Bemerkung
0291	Rene80	Freistehende Schicht
0298	NiCuCrAl	s.o.
0305	NiCrAlY	s.o.
0312	CoRe	s.o.
0044	NiCuCrAl	Bulkmaterial, lösungsgeglüht (1000 °C, 4 h)

Tabelle C.10: Druckversuche an freistehenden Schichten. *Keine Dehnung gemessen aufgrund Instabilitäten oder ungenauer Messung über Traversenweg, †Keine E-Modulberechnung aufgrund starken Kriechens.

Probe	Material	T [°C]
0179*	NiCuCrAl	700
0180*	NiCuCrAl	600
0226*	NiCrAlY	21
0228*	NiCrAlY	700
0229*	NiCrAlY	800
0230*	NiCrAlY	500

Tabelle C.10: Druckversuche (Fortsetzung)

Probe	Material	T [°C]
0231*	NiCrAlY	600
0232*	NiCrAlY	900
0253*	NiCuCrAl	21
0254*	NiCuCrAl	500
0257*	NiCuCrAl	600
0258*	NiCuCrAl	400
0259*	NiCuCrAl	200
0260*	NiCuCrAl	800
0261*	NiCuCrAl	21
0262*	NiCuCrAl	21
0263*	NiCuCrAl	600
0264*	NiCuCrAl	550
0265*	NiCuCrAl	500
0266*	NiCuCrAl	500
0267*	NiCuCrAl	200
0328	Rene80	650
0329	Rene80	500
0330*	Rene80	700
0331	Rene80	800

Tabelle C.10: Druckversuche (Fortsetzung)

Probe	Material	T [°C]
0332	Rene80	600
0334 [†]	Rene80	900
0499	NiCuCrAl	20
0500	NiCuCrAl	200
0501	NiCuCrAl	400
0502	NiCuCrAl	450
0503	NiCuCrAl	500
0504	NiCuCrAl	550
0505	NiCuCrAl	600
0506	NiCuCrAl	700
0509	NiCuCrAl	500
0510	NiCuCrAl	550
0511	NiCuCrAl	20
0512	NiCuCrAl	400
0513	NiCuCrAl	200
0514	NiCuCrAl	20
0515	NiCuCrAl	20
0516	NiCuCrAl	450
0517	NiCuCrAl	400

Tabelle C.10: Druckversuche (Fortsetzung)

Probe	Material	T [°C]
0521	Rene80	20
0522	Rene80	200
0523	Rene80	400
0524	Rene80	500
0525	Rene80	550
0526	Rene80	600
0527	Rene80	650
0528	Rene80	700
0531	Rene80	20
0532	Rene80	800
0533	Rene80	400
0534	Rene80	700
0535	Rene80	200
0536*	Rene80	600
0537*	Rene80	650
0538	Rene80	20
0539	Rene80	20

Tabelle C.6: Dichtemessung

Probe	Material	Bemerkung
0242	NiCrAl	Bulkmaterial, rundgeknetet, gedrehter Zylinder
0243	NiCrAl	s.o.
0244	NiCuCrAl	s.o.
0245	NiCuCrAl	s.o.
0292	Rene80	Freistehende Schicht auf 4 mm Aluminiumrohr
0293	Rene80	s.o.
0299	NiCuCrAl	s.o.
0300	NiCuCrAl	s.o.
0306	NiCrAlY	s.o.
0307	NiCrAlY	s.o.
0313	CoRe	s.o.
0314	CoRe	s.o.

Tabelle C.7: Kalorimeter

Probe	Material	Bemerkung
0037	NiCrAl	Bulkmaterial, lösungsgeglüht und ausscheidungsgehärtet (800 °C, 4 h)
0041	NiCuCrAl	s.o.

Tabelle C.8: Laser Flash (Temperaturleitfähigkeit)

Probe	Material	Bemerkung
0247	NiCrAlY	Freistehende Schicht, Quader 10x10x2 mm
0272	NiCuCrAl	s.o.
0277	CoRe	s.o.
0286	Rene80	s.o.

Tabelle C.9: Vibrating Reed an freistehenden Schichten. \perp : Vertikal zu Schichtoberfläche herausgetrennt, =: Parallel zu Schichtoberfläche herausgetrennt.

Probe	Material	Messung	CT-Scan	Bemerkung
0434	Rene80	RENE801A .. C	CT-2017-031	\perp
0435	Rene80	RENE803A .. C	CT-2017-030	=
0436	CoRe	CORE-1A	CT-2017-032	\perp
0438	Rene80	RENE802A .. C	CT-2017-034	\perp , keilförmig
0443	NiCuCrAl	NCCA-1A , B	CT-2017-033	\perp
0446	NiCrAlY	NCAV-1A .. G	CT-2017-026	\perp

C.3 Digitale Datenarchivierung

Digitale Primärdaten, die für die Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse in dieser Arbeit benötigt werden, sind intern am Institut für Werkstoffe der TU-Braunschweig archiviert. Die Archivierung erfolgte gemäß den internen Richtlinien (Stand Oktober 2017) über den Archivordner `//EINSTEIN/ARCHIV_Veroeffentlichungen/` und wird am Gauß-IT-Zentrum der TU-Braunschweig gesichert. Das Verzeichnis mit den Daten trägt den Namen `Fiedler_2017_Dissertation`. Eine Erläuterung der Ordnerhierarchie und der Benennung der einzelnen Daten findet sich im o. g. Verzeichnis.

D

Literaturverzeichnis

- [1] *Kupferdatenblatt CuCr1Zr*. Deutsches Kupferinstitut, 2005.
- [2] *Wärme- und Kälteschutz von betriebstechnischen Anlagen in der Industrie und in der Technischen Gebäudeausrüstung*. VDI 2055 Blatt 1, 2008.
- [3] *Abaqus Analysis User's Manual (6.12)*. Dassault Systèmes, 2012.
- [4] *An Introduction to Thermal Spray - Issue 6*. Oerlikon Metco, 2016.
- [5] Stephan Adam. *Aktivierungsenergiespektren der anelastischen Relaxation von Wasserstoff in der amorphen Legierung Co₃₃Zr₆₇*, 1994.
- [6] Md Zafir Alam, S.V. Kamat, V. Jayaram und Dipak K. Das. *Tensile behavior of a free-standing Pt-aluminide (PtAl) bond coat*. Acta Materialia, 61:1093–1105, 2013.

- [7] O. Altun, Y. Erhan Boke und A. Kalemtaş. *Problems for determining the thermal conductivity of TBCs by laser-flash method*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 30:115–120, 2008.
- [8] Hans Dieter Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, 2016.
- [9] H. Bakker, H. P. Bonzel, C. M. Bruff, M. A. Dayananda, J. Gust, W. Horváth, I. Kaur, G. V. Kidson, A. D. LeClaire, H. Mehrer, G. E. Murch, G. Neumann, N. Stolica und N. A. Stolwijk. *Landolt Börnstein New Series III/26: Diffusion in Solids Metals and Alloys*. Springer, 1990.
- [10] A. Baukloh, K. Drehfahl, U. Heubener und M. Rühle. *Zeitstandsuntersuchungen an niedrig- und unlegierten Kupferwerkstoffen*. Metall, 30(1):19–28, 1976.
- [11] Tilmann Beck, Marcin Biaqlas, Piotr Bednarz, Lorenz Singheiser, Kirsten Bobzin, Nazlim Bagcivan, Daniel Parkot, Tatyana Kashko, Ivica Petcovic, Bengt Hallstedt, Sergey Nemna und Jochen M. Schneider. *Modeling of Coating Process, Phase Changes, and Damage of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings on Ni-Base Superalloys*. Advanced Engineering Materials, 12(3):110–126, 2010.
- [12] Martin Bäker. *Finite element simulation of interface cracks in thermal barrier coatings*. Computational Materials Science, 64:79–83, 2012.

- [13] Martin Bäker. *Vernetzung und Modellierung von CT-Scans von Vibrating-Reed-Proben*. Private Kommunikation, 2017.
- [14] Martin Bäker, Torben Fiedler und Joachim Rösler. *Stress evolution in thermal barrier coatings for rocket engine applications*. *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*, 1:5:1–10, 2015.
- [15] Martin Bäker und Philipp Seiler. *A Guide to Finite Element Simulations of Thermal Barrier Coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 26(6):1146–1160, 2017.
- [16] Sudhangshu Bose. *High Temperature Coatings*. Elsevier, 2007.
- [17] Rüdiger Brandt, Lech Pawlowski, Günther Neuer und Pierre Fauchais. *Specific heat and thermal conductivity of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia and Ni-Al, NiCr, NiCrAl, NiCrAlY, NiCoCrAlY coatings*. *High Temperatures-High Pressures*, 18:65–77, 1986.
- [18] Ralf Bürgel, Hans Jürgen Maier und Thomas Nienendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Vieweg, 2011.
- [19] X. Q. Cao, R. Vassen und D. Stoeber. *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 24:1–10, 2004.
- [20] M. P. Celano, H. Rochlitz, F. Hötte, O. J. Haidn, P. Scholz und M. C. Haupt. *Experimental investigation on heat transfer of rocket combustion chambers and*

- cooling channels*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report, 2015.
- [21] Kuang-Tsan Kenneth Chiang, James H. Arps und Rong-hua Wei. *Nanostructured Low-Cr Cu-Cr Coatings for High Temperature Oxidation Resistance*. US-Patent 7592051, 2009.
- [22] I. D. Choi, D. K. Matlock und D. L. Olson. *An analysis of diffusion-induced porosity in Cu-Ni laminate composites*. Materials Science and Engineering, A124:L15–L18, 1990.
- [23] B. D. Choules, K. Kokini und T. A. Taylor. *Thermal fracture of thermal barrier coatings in a high heat flux environment*. Surface and Coatings Technology, 106:23–29, 1998.
- [24] Horst Czichos, Tetsuya Saito und Leslie Smith. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer, 2006.
- [25] R. Damköhler und Th. Heumann. *Experimentelle Untersuchung zur Klärung des Diffusionsverhaltens kupferreicher Kupfer-Nickel Legierungen*. Phys. Stat. Sol. (a), 73: 117–127, 1982.
- [26] Henry C. de Groh, David Ellis und William Loewenthal. *Comparision of AMZIRC and GRCop-84*. In *Mat. Sci. & Tech. 2005 Conf. & Exhb.*, ASM/TMS, Pittsburgh PA, 2005.
- [27] S. Deshpande, S. Sampath und H. Zhang. *Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of*

- metallic thermal spray coatings-Case study for Ni-Al*. Surface and Coatings Technology, 200:5395–5406, 2006.
- [28] Kurt Dies. *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*. Springer, 1967.
- [29] Matthew. J. Donachie und Stephen J. Donachie. *Superalloys*. ASM International, 2002.
- [30] A. G. Evans und W. Hutchinson. *The mechanics of coating delamination in thermal gradients*. Surface and Coatings Technology, 201:7905–7916, 2007.
- [31] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier und F. S. Pettit. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science, 46:505–553, 2001.
- [32] M. Fassin, D. Kowollik, S. Reese, K. Lindhorst und M.C. Haupt. *Parameter identification and acceleration of fluid structure interaction based lifetime prediction for rocket engine nozzle structures*. Sonderforschungsbe-
reich Transregio 40 Annual Report, 2015.
- [33] M. Fassin, D. Kowollik, S. Wulfinghoff, S. Reese und M. Haupt. *Design studies of rocket engine cooling structures for fatigue experiments*. Archive of Applied Mechanics, 86:2063–2093, 2016.
- [34] Marek Fassin. *Poissons Ratio of CuCr1Zr*. Private Kommunikation, 2015.
- [35] Marek Fassin, Vivian Tini, Ivaylo Vladimirov und Stefanie Reese. *Life prediction of a rocket combustion chamber*

- wall by a viscoplastic damage model. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 14:149–150, 2014.
- [36] V. Fedorov, V. Chvanov, F. Chelkis, A. Polyanski, N. Ivanov, I. Lozino-Lozinskaya und A. Buryak. *The Chamber Cooling System of RD-170 Engine Family: Design, Parameters, and Hardware Investigation Data*. In *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2006.
- [37] Albert Feuerstein, James Knapp, Thomas Taylor, Adil Ashary, Ann Bolcavage und Neil Hitchman. *Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(2):199–213, 2008.
- [38] Torben Fiedler. *Legierungsentwicklung für eine Haftvermittlerschicht auf Basis des Ni-Cu-Cr-Al-Legierungssystems*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2013.
- [39] Torben Fiedler, Martin Bäker und Joachim Rösler. *Finite Element Simulation of Thermal Barrier Coatings in Rocket Engines*. In *SIMULIA Community Conference*, 2015.
- [40] Torben Fiedler, Martin Bäker und Joachim Rösler. *Large Heat Flux Exposure of Metallic Coatings for Rocket Engine Applications*. *Surface and Coatings Technology*, 332:30–39, 2017.

- [41] Torben Fiedler, Tatiana Fedorova, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Design of a nickel-base bond coat alloy for thermal barrier coatings on copper substrates*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report, 2013.
- [42] Torben Fiedler, Tatiana Fedorova, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Design of a Nickel-Based Bond-Coat Alloy for Thermal Barrier Coatings on Copper Substrates*. Metals, 4:503–518, 2014.
- [43] Torben Fiedler, Roland Groß, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Damage mechanisms of metallic HVOF-coatings for high heat flux application*. Surface and coatings technology, 316:219–225, 2017.
- [44] Torben Fiedler, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Design Studies on Thermal Barrier Coatings for Liquid-Rocket Combustion-Chambers*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report 2015, pages 227–238, 2015.
- [45] Torben Fiedler, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Development of a CuNiCrAl Bond Coat for Thermal Barrier Coatings in Rocket Combustion Chambers*. Journal of Thermal Spray Technology, 24(8):1480–1486, 2015.
- [46] Torben Fiedler, Jana Schloesser, Joachim Rösler und Martin Bäker. *Development of a thermal-barrier coating-system for rocket combustion chambers*. In *6th European Conference for Aeronautics and Space Sciences*, 2015.
- [47] A. M. Freborg, B. L. Ferguson, W. J. Brindley und G. J. Petrus. *Modeling oxidation induced stresses in thermal*

- barrier coatings*. Materials Science & Engineering A, 245:182–190, 1998.
- [48] K. Fritscher, J. Brien, C. Kröder, D. Greuel und U. Schulz. *Application and testing of EB-PVD thermal barrier coatings for cryogenic rocket systems*. In *The 4th European Workshop Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles*, 2003.
- [49] M. Funk, Kaka Ma, C. Eberl, J. M. Schoenung, M. Göken und K. J. Hemker. *High-Temperature Mechanical Behavior of End-of-Life Cryomilled NiCrAlY Bond Coat Materials*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011.
- [50] A. Gernoth, J. R. Riccius und S. Schlechtriem. *Optical heating, thermography and deformation measurement of nozzle wall structures*. In *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, 2011.
- [51] Andreas Gernoth, Joerg Riccius, Elena Suslova, Christian Böhm, Evgeny Zametaev, Ludwig Brummer, Oskar J. Haidn, Bernd Mewes und Katharina Quering. *Laser-Heating for Thermo-Mechanical Fatigue Simulation*. In *IAA-RACT*, 2008.
- [52] Louis J. Ghosn und Sai V. Raj. *Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings for a Cu-8Cr-4Nb Substrate System*. NASA Technical Memorandum, 2002-211561, 2002.
- [53] Laserline GmbH. *Handbuch LDF 3000-100 VG-Power*. Laserline GmbH, Germany, 2010.

- [54] Technischer After-Sales-Service Laserline GmbH. *Informationen zu Fokussieroptik und Anschluss für IR-Pyrometer*. Private Kommunikation, 2017.
- [55] A. Golikov und M. Polyanskii. *Thermocyclic testing of heat-resistant coatings at megawatt three-phase plasmatron*. Journal of Engineering Thermophysics, 17(4): 311–319, 2008.
- [56] B. Gorr, L. Wang, S. Burk, M. Azim, S. Majumdar, H.-J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, D. Schliephake und M. Heilmaier. *High-temperature oxidation behavior of Mo-Si-B-based and Co-Re-Cr-based alloys*. Intermetallics, 48:34–43, 2014.
- [57] Jürgen Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 2007.
- [58] D. Greuel, D. Suslov, O. Haidn und K. Fritscher. *Thermal Barrier Coatings for Cryogenic Rocket Engines*. AIAA journal, 1:4145, 2002.
- [59] Roland Groß. *Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf das Versagensverhalten von metallischen Schichten*. Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2016.
- [60] Marlene Grohne. *Versagensverhalten von gradierten metallischen Schichten für Raketenbrennkammern*. Studienarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2016.

- [61] K. Hemker. *Microsample Characterization of Coatings for GRCop-84 for High Heat Flux Applications*. NASA report, CR-2003-212200:1–8, 2003.
- [62] K J. Hemker, B. G. Mendis und C. Eberl. *Characterizing the microstructure and mechanical behavior of a two-phase NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier systems*. Mechanical Science and Engineering A, 483-484: 727–730, 2008.
- [63] Theo Heumann und K. J. Grundhoff. *Diffusion und Kirkendall-Effekt in Kupfer-Nickel-Lebierungen*. Zeitschrift für Metallkunde, 63:173–180, 1972.
- [64] Theodor Heumann und Rainer Damköhler. *Bestimmung gemeinsamer und partieller Diffusionskoeffizienten in kupferreichen Kupfer-Nickel Legierungen mit endlichen und unendlichen Halbräumen*. Zeitschrift für Metallkunde, 69:364–369, 1978.
- [65] Helmut Hügel und Thomas Graf. *Laser in der Fertigung*. Vieweg + Teubner, 2009.
- [66] I. Hofinger, H.-A. Bahr, H. Bahlke, G. Kirchhoff, C. Häusel und H.-J. Weiß. *Fracture Mechanical Modelling and Damage Characterization of Functionally Graded Thermal Barrier Coatings by Means of Laser Irradiation*. Materials Science Forum, 308-311:450–458, 1999.
- [67] Richard R. Holmes, Sandra K. Elam und Christopher A. Power. *Rapid Vacuum Plasma Spray (VPS) Closeout of Liquid Rocket Engine Combustion Chamber Cooling Chan-*

- nels for Both Time and Cost Savings. NASA-Report M09-0531, 2009.
- [68] Gerhard Hupe. *Inbetriebnahme einer Apparatur zur Dämpfungsmessung*. Entwurfsarbeit, Technische Universität Braunschweig, 1984.
- [69] J. W. Hutchinson, M. Y. He und A. G. Evans. *The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 48:709–734, 2000.
- [70] Yoshiaki Iijima, Ken ichi Hirano und Motoji Kikuchi. *Determination of Intrinsic Diffusion Coefficient in a Wide Concentration Range of a Cu-Ni Couple by the Multiple Markers Method*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 23(1):19–23, 1982.
- [71] H. Immich, J. Alting, J. Kretschmer und D. Preklik. *Technology Development for Thrust Chambers of Future Launch Vehicle Liquid Rocket Engines*. Acta Astronautica, 53:597–605, 2003.
- [72] H. Immich, J. Kretschmer und D. Preklik. *Technology Developments for Cryogenic Rocket Engines*. In *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2000.
- [73] Hans Immich und Wolfgang Mayer. *Cryogenic Liquid Rocket Engine Technology Developments within the German National Technology Programme*. AIAA, 1997.

- [74] Piyush Jain, Sai V. Raj und K. J. Hemker. *Characterization of NiCrAlY coatings for a high strength, high conductivity GRCop-84 copper alloy*. Acta Materialia, 55: 5103–5113, 2007.
- [75] J. Kelle. *Konstruktion einer Probenhalterung zur Messung elastischer Konstanten durch Biegeschwingversuche*. Konstruktiver Entwurf, Technische Universität Braunschweig, 1981.
- [76] I Keller, D. NauD. Naumenko.J. Quadakkers, R. Vaßen und L. Singheiser. *Influence of vacuum heat treatment parameter on the surface composition of MCrAlY coatings*. Surface and Coatings Technology, 215:24–29, 2013.
- [77] K. A. Khor, C. T. Chia und Y. W. Gu. *Dynamic mechanical properties of plasma sprayed Ni-based alloys*. Materials Science & Engineering A, 279:166–171, 2000.
- [78] Hyung-Jun Kim und Young-Gak Kweon. *Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests*. Thin Solid Films, 342:201–206, 1999.
- [79] Gerrit Kottke. *Entwicklung von gradierten metallischen Beschichtungen für Raketenbrennkammern*. Bachelorarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2015.
- [80] D. Kowollik, V. Tini, S. Reese und M. Haupt. *3D fluid-structure interaction analysis of a typical liquid rocket engine cycle based on a novel viscoplastic damage model*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 94(13):1165–1190, Apr 2013.

- [81] D. S. C. Kowollik, P. Horst und M. C. Haupt. *Fluid-Structure Interaction Analysis Applied to Thermal Barrier Coated Cooled Rocket Thrust Chamber with Subsequent Local Investigation of Delamination Phenomena*. Progress in Propulsion Physics, 4:617–636, 2013.
- [82] Daniel Kowollik. *Heat Transfer Coefficient for Tref=3410*. Private Kommunikation, 2015.
- [83] Detlef Kuhl, Jörg Riccius und Oskar J. Haidn. *Thermomechanical Analysis and Optimization of Cryogenic Liquid Rocket Engines*. Journal of Propulsion and Power, 18:835–846, 2002.
- [84] Wilfried Ley, Klaus Wittmann und Willi Hallmann, editors. *Handbook of Space Technology*. John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [85] Rogerio S. Lima und Basil R. Marple. *Insights on the High-Temperature Operational Limits of ZrO_2 - Y_2O_3 TBCs Manufactured via Air Plasma Spray*. Journal of Materials Engineering and Performance, 26(3):1272–1282, 2017.
- [86] Rogerio S. Lima, Basil R. Marple und P. Marcoux. *Thermal Gradient Behavior of TBCs Subjected to a Laser Gradient Test Rig: SSimulation an Air-to-Air Combat Flight*. Journal of Thermal Spray Technology, 25(1-2):282–290, 2016.
- [87] Erich Lugscheider, Christian Herbst und Lidong Zhao. *Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of*

- MCrAlY coatings*. Surface and Coatings Technology, 108-109:16–23, 1998.
- [88] Nikolaus Margadant, Jürg Neuenschwander, Sven Stauss, Harald Kaps, Anand Kulkarni, Jiri Matejicek und Gerd Rössler. *Impact of probing volume from different mechanical measurement methods on elastic properties of thermal sprayed Ni-based coatings on a mesoscopic scale*. Surface and Coatings Technology, 200: 2805–2820, 2006.
- [89] Robert A. Miller. *Current Status of Thermal Barrier Coatings - An Overview*. Surface and Coatings Technology, 30:1–11, 1987.
- [90] P. Mohan, T. Patterson, V. H. Desai und Y. H. Sohn. *Degradation of free-standing air plasma sprayed CoNiCrAlY coatings by vanadium and phosphorus pentoxides*. Surface and Coatings Technology, 203:427–431, 2008.
- [91] Kaizo Monma, Hajime Suto und Hiroshi Oikawa. *Diffusion of Ni^{63} and Cu^{64} in Nickel-Copper Alloys (On the Relation between High-Temperature Creep and Diffusion in Nickel Base Solid Solutions. II)*. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 28:192–196, 1964.
- [92] Debashis Mukherji und Joachim Rösler. *Design considerations and strengthening mechanisms in developing Co-Re-based alloys for applications at + 100 °C above Ni-superalloys*. Advanced Materials Research, 278 (sufficient):539–544, 2011.

- [93] James A. Nesbitt. *NiCrAlY and CuCr Protective Coatings Tested for Copper-Based Thrust Chambers*. Research and Technology, pages 112–114, 2005.
- [94] Daniel Nies, Robert Pulz, Steffen Glaubitz, Monika Finn, Birgit Rehmer und Birgit Skrotzki. *Testing of Thermal Barrier Coatings by Laser Excitation*. Advanced Engineering Materials, 2010.
- [95] Oliver N  th. *Nanopor  se Strukturen auf Nickelbasis*. Cu-villier Verlag Göttingen, 2008.
- [96] L. Ogbuji. *A table-top technique for assessing the blanching resistance of Cu alloys*. Oxid Met, 63(5-6):383–399, 2005.
- [97] L. U. Ogbuji. *Oxidation behavior of Cu-Cr environmental barrier coatings on Cu-8Cr-4Nb*. Surf. Coat. Technol., 197(2-3):327–335, 2005.
- [98] Nitin P. Padture, Maurice Gell und Eric H. Jordan. *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications*. Science, 296:280–284, 2002.
- [99] Sebastian Palm. *Mechanische Charakterisierung von freistehenden Schichten*. Bachelorarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2014.
- [100] D. Pan, M. W. Chen, P. K. Wright und K. J. Hemker. *Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling*. Acta Materialia, 51: 2205–2217, 2003.

- [101] Lech Pawlowski. *Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons Ltd., 2008.
- [102] Sebastian Piegert. *Modern High Temperature Brazing Process for Turbine Blade and Vane Repair*. Der Andere Verlag, 2011.
- [103] G. Pintsuk, J. Blumm, W. Hohenauer, R. C. Hula, T. Kopitz, S. Lindig, D. Pitzer, M. Rohde, P. Schoderböck, T. Schubert, F. Tietz und O. Wouters. *Interlaboratory Test on Thermophysical Properties of the ITER Grade Heat Sink Material Copper-Chromium-Zirconium*. International Journal of Thermophysics, 31:2147–2158, 2010.
- [104] M. Popp und G. Schmidt. *Rocket Engine Combustion Chamber Design Concepts for Enhanced Life*. In AIAA, ASME, SAE and ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit no. 32, 1996.
- [105] Dieter Preclik. *Thrust Chamber Materials and Manufacturing*. In TRR40 Graduate Program on Launchers and Propulsion, TU München, 2017.
- [106] R. J. Quentmeyer. *Experimental Fatigue Life Investigation of Cylindrical Thrust Chambers*. In AIAA/SAE Propulsion Conference no. 13, 1977.
- [107] R. J. Quentmeyer, H. J. Kasper und J. M. Kazaroff. *Investigation of the Effect of Ceramic Coatings on Rocket Thrust Chamber Life*. In AIAA/SAE 14th Joint Propulsion Conference, 1978.

- [108] Richard J. Quentmeyer. *Thrust Chamber Thermal Barrier Coating Techniques*. NASA Report Technical Memorandum, NASA TM-100933, 1988.
- [109] P. N. Quested, R. F. Brooks, L. Chapman, R. Morelli, Y Youssef und K. C. Mills. *Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys*. Materials Science and Technology, 25:154–162, 2009.
- [110] Kh. Rahmani und S. Nategh. *Low cycle fatigue mechanism of René 80 at high temperature-high strain*. Materials Science & Engineering A, 494:385–390, 2008.
- [111] S. V. Raj, C. Barrett, J. Karthikeyan und R. Garlick. *Comparison of the cyclic oxidation behavior of cold sprayed CuCrAl-coated and uncoated GRCo-84 substrates for space launch vehicles*. Surface and Coatings Technology, 201:7222–7234, 2007.
- [112] S. V. Raj, L. J. Ghosn, C. Robinson und D. Humphrey. *High heat flux exposures of coated GRCo-84 substrates*. Materials Science and Engineering A, 457:300–312, 2007.
- [113] Sai V. Raj. *Blanch resistant and thermal barrier NiAl coating systems for advanced copper alloys*. US-Patent, 2005.
- [114] S.V. Raj und A. Palczer. *Thermal Expansion of Vacuum Plasma Sprayed Coatings*. Materials Science and Engineering A, 527:2129–2135, 2010.

- [115] Wang Renzhi und Ru Jilai. *Investigation on the microstructure changes of NiCrAlY coating due to shot peening plastic deformation and aging*. The 7th international conference on shot peening, pages 33–41, 1999.
- [116] U. Rettig, U. Bast, D. Steiner und M. Oechsner. *Characterization of Fatigue Mechanisms of Thermal Barrier Coatings by a Novel Laser-Based Test*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 121:259–264, 1999.
- [117] Lars Roller. *Einflüsse von Diffusionsbehandlungen auf die Schichthaftung von Wärmedämmschichten bei Laserzyklisierung*. Studienarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2012.
- [118] Nils Rösemann. *Zyklisches Oxidationsverhalten von Wärmedämmschichten auf Kupferlegierungen für Raketentriebwerke*. Studienarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2010.
- [119] Nils Rösemann. *Konstruktion eines Vierpunkt-Biege-Versuchsstandes zur Messung der Bruchzähigkeit von Wärmedämmschichten*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2011.
- [120] Nils Rösemann. *Gasflussgesputterte Wärmedämmschichten*. Cuvillier, 2016.
- [121] J. Rösler, M. Bäker und M. Volgmann. *Stress State and Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings: Role of Creep in Thermally Grown Oxide*. Acta Materialia, 49: 3659–3670, 2001.

- [122] Joachim Rösler, Martin Bäker und Harald Harders. *Mechanische Verhalten der Werkstoffe*. Springer, 2016.
- [123] Joachim Rösler, Debashis Mukherji und Torsten Baranski. *Co-Re-based Alloys: A New Class of High Temperature Materials?* Advanced Engineering Materials, 9(10): 876–881, 2007.
- [124] Joachim Rösler. *Abschätzung der maximalen Einsatztemperatur für Co-Cr23-Re17-Si2*. Private Kommunikation, 2015.
- [125] Jana Schloesser. *Mechanische Integrität von Wärmedämmschichten für den Einsatz in Raketenbrennkammern*. Der Andere Verlag, 2014.
- [126] Jana Schloesser, Martin Bäker und Joachim Rösler. *Laser cycling and thermal cycling exposure of thermal barrier coatings on copper substrates*. Surface and Coatings Technology, 206:1605–1608, 2011.
- [127] Jana Schloesser, Tatiana Fedorova, Martin Bäker und Joachim Rösler. *Thermal barrier coating development for application in rocket engines*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report 2009, pages 215–225, 2009.
- [128] Jana Schloesser, Daniel Kowollik, Martin Bäker, Joachim Rösler und Peter Horst. *Failure analysis and multiscale modeling of thermal barrier coatings*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report 2010, 2010.

- [129] Jana Schloesser, Daniel Kowollik, Martin Bäker, Joachim Rösler und Peter Horst. *Thermal Barrier Coatings in Rocket Engines - A Multiscale Simulation and Development Approach*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report 2011, pages 207–219, 2011.
- [130] Jana Schloesser, Daniel Kowollik, Martin Bäker, Joachim Rösler und Peter Horst. *Sensitivity Analyses and Coating Development of Thermal Barrier Coatings in Rocket Engines*. Sonderforschungsbereich/Transregio 40 - Annual Report 2012, pages 209–218, 2012.
- [131] W. Schröder, F. Breede, C. Danowski, M. Grilli, M. Hahn, N. Hosters ans M. Klaus, D. Kowollik, C. Genin, G. Schiedder, J. Schloesser, V. Tini, T. Wallmersperger und S. Willems. *SFB TRANSREGIO 40: Schubdüse*. In *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress*, 2011.
- [132] Gunther Schulz. *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung feiner Pulver durch Zerstäubung von Schmelzen mit Gasen*. Deutsches Patent, 1997.
- [133] U. Schulz, M. Peters, Fr.-W. Bach und G. Tegeder. *Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers*. *Materials Science and Engineering A*, 362:61–80, 2003.
- [134] Uwe Schulz, Klaus Fritscher, Manfred Peters, Dirk Greuel und Oskar Haidn. *Fabrication of TBC-armored rocket combustion chambers by EB-PVD methods and TLP assembling*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(2):103–110, 2005.

- [135] Philipp Seiler. *Meilensteinbericht Bürgernahes Flugzeug 1300-21 & 1300-23*. Interner Bericht, TU Braunschweig, Institut für Werkstoffe, 2014.
- [136] Philipp Seiler. *Versagensmechanismeneines Modellsystems von Wärmedämmschichten*. Cuvillier Verlag Göttingen, 2014.
- [137] Wolfgang Seith. *Diffusion in Metallen*. Springer-Verlag, 1955.
- [138] F. Seitz. *On the Porosity Observed in the Kirkendall Effect*. *Acta Metallurgica*, 1:355–369, 1953.
- [139] Hans-Rainer Sinning. *Internal-friction peaks of hydrogen in amorphous and crystalline $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$* . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3:2005–2020, 1991.
- [140] Hans-Rainer Sinning, Gabriele Vidrich und Werner Riehemann. *Mechanical spectroscopy of nanoparticle reinforced, electrodeposited ultrafine grained nickel*. *Acta Materialia*, 2011.
- [141] A. D. Smigelskas und E. O. Kirkendall. *Zinc Diffusion in Alpha Brass*. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Technical Publication, Trans. Metall, 171, 1947.
- [142] P. Song, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko und W.J. Quadakkers. *Effect of atmosphere composition on the oxidation behavior of MCrAlY coatings*. *Materials and Corrosion*, 62:699–705, 2011.

- [143] Peng Song. *Influence of Material and Testing Parameter on the Life of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats*. Forschungszentrum Jülich, Germany, 2012.
- [144] T.A. Taylor und P.N. Walsh. *Dilatometer studies of Ni-CrAlY coatings*. Surface and Coatings Technology, 188-189:41–48, 2004.
- [145] T.A. Taylor und P.N. Walsh. *Thermal Expansion of MCrAlY Alloys*. Surface and Coatings Technology, 177-178: 24–31, 2004.
- [146] Thomas A. Taylor und David F. Bettridge. *Development of Alloyed and Dispersion-Strengthened MCrAlY Coatings*. Surface and Coatings Technology, 86-87:9–14, 1996.
- [147] J Toscano, A. Gil, T. Hüttel, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser und W.J. Quadakkers. *Temperature dependence of phase relationships in different types of MCrAlY-coatings*. Surface and Coatings Technology, 202:603–607, 2007.
- [148] Y. S. Touloukian und E. H. Buyco. *Thermophysical Properties of Matter 4 - Specific Heat - Metallic Elements and Alloys*. IFI/Plenum New York - Washington, 1970.
- [149] Y. S. Touloukian und D. P. DeWitt. *Thermophysical Properties of Matter 7 - Thermal Radiative Properties - Metallic Elements and Alloys*. IFI/Plenum New York - Washington, 1970.
- [150] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor und P. D. Desai. *Thermophysical Properties of Matter 12 - Thermal*

- Expansion - Metallic Elements and Alloys*. IFI/Plenum New York - Washington, 1975.
- [151] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho und P. G. Klemens. *Thermophysical Properties of Matter 1 - Thermal Conductivity - Metallic Elements and Alloys*. IFI/Plenum New York - Washington, 1970.
- [152] Franziska Traeger, Robert Vaßen, Karl-Heinz Rauwald und Detlev Stöver. *Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings*. *Advanced Engineering Materials*, 5(6):429–432, 2003.
- [153] Martin J. L. Turner. *Rocket and Spacecraft Propulsion*. Springer, 2009.
- [154] Robert Vaßen, Federico Cernuschi, Gabriele Rizzi, Andrea Scrivani, Nicolaie Markocsan, Lars Östergren, Arjen Kloosterman, Remy Mevrel, Jörg Feist und John Nicholls. *Recent Activities in the Field of Thermal Barrier Coatings Including Burner Rig Testing in the European Union*. *Advanced Engineering Materials*, 10(10):907–921, 2008.
- [155] Katherine P. van Hooser und Douglas P. Bradley. *Space Shuttle Main Engine - The Relentless Pursuit of Improvement*. In *AIAA SPACE 2011 Conference*, 2011.
- [156] Alexandr Aleksandrovich Vasin, Vladimir Vladimirovitch Fedorov und Galina Andreevna Babaeva. *Coating for a liquid-propellant rocket combustion chamber*. EU-Patent, 2005.

- [157] Wernher von Braun. *Konstruktive, theoretische und experimentelle Beiträge zu dem Problem der Flüssigkeitsrakete*. Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, 1934.
- [158] Lin Wang, Bronislava Gorr, Hans-Jürgen Christ, Debashis Mukherji und Joachim Rösler. *Optimization of Cr-Content for High-Temperature Oxidation Behavior of Co-Re-Si-Base Alloys*. *Oxidation of Metals*, 80:49–59, 2013.
- [159] Qiang Wang, Nick Birbilis und Ming-Xing Zhang. *On the Formation of a Diffusion Bond from Cold-Spray Coatings*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43:1395–1399, 2012.
- [160] G.K. White und M.L. Minges. *Thermophysical Properties of Some Key Solids: An Update*. *International Journal of Thermophysics*, 18:1269–1327, 1997.
- [161] Andrew Wilson. *ESA Achievements*. ESA Publications Division, 2005.
- [162] L. Winterfeldt, Dr. B. Laumert, Dr. R. Tano, Dr. Ph. James, F. Geneau, R. Blasi und Dr. G. Hagemann. *Redesign of Vulcain 2 Nozzle Extension*. AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 41, 2005.
- [163] J. Wisniewski, J.-M. Drezet, D. Ayrault und B. Cauwe. *Determination of the thermophysical properties of a Cu-Cr1Zr alloy from liquid state down to room temperature*. *International Journal of Material Forming*, 1(1):1059–1062, 2008.

- [164] Maho Yamaguchi, Jens Bernhardt, Konstantin Faerstein, Dimitry Shtansky, Yoshio Bando, Igor S. Golovin, Hans-Rainer Sinning und Dimitri Golberg. *Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases*. *Acta Materialia*, 61:7604–7615, 2013.
- [165] K. J. Zeng und M. Mämäläinen. *A theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system*. *Journal of Alloys and Compounds*, 220:53–61, 1995.
- [166] S. J. Zinkle und S. A. Fabritsiev. *Copper Alloys for High Heat Flux Structure Applications*. *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, 5:163–191, 1994.